

PATENT COOPERATION TREATY

WO 99/47611
PCT/EP99/01690

(5)

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KINZEBACH, W.
Ludwigsplatz 4
D-67059 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

Patentanwältin
Rechtsanwälte Kinzebach & Part.

Eing. 01. Okt. 1999

Ludwigsplatz 4, D-67059 Ludwigshafen

ber.

Date of mailing (day/month/year) 23 September 1999 (23.09.99)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference M/38313-PCT			
International application No. PCT/EP99/01690	International filing date (day/month/year) 15 March 1999 (15.03.99)	Priority date (day/month/year) 16 March 1998 (16.03.98)	
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

AU,CN,EP,JP,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

BR,CA

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 23 September 1999 (23.09.99) under No. WO 99/47611

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer J. Zahra</p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p>
---	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

(4)

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KINZEBACH, W.
Ludwigsplatz 4
D-67059 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 30 April 1999 (30.04.99)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference M/38313-PCT	
International application No. PCT/EP99/01690	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
International filing date (day/month/year) 15 March 1999 (15.03.99)	Priority date (day/month/year) 16 March 1998 (16.03.98)
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
16 Marc 1998 (16.03.98)	198 11 314.5	DE	20 Apr 1999 (20.04.99)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

N. Fischer

Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C. 20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)

04 November 1999 (04.11.99)

International application No.

PCT/EP99/01690

Applicant's or agent's file reference

M/38313-PCT

International filing date (day/month/year)

15 March 1999 (15.03.99)

Priority date (day/month/year)

16 March 1998 (16.03.98)

Applicant

ZHAO, Cheng-Le et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

17 September 1999 (17.09.99)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

F. Baechler

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts M/38313-PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/ 01690	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 15/03/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 16/03/1998
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☐ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☒ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

ITAKONSÄURE-HALTIGE DISPERSIONSHARZE ZUR VERBESSERUNG DER NASSABRIEBSFESTIGKEIT

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C09D5/02 C09D17/00 C09D7/12 C09D151/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09D C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 22 32 710 A (ROHM & HAAS) 18. Januar 1973 siehe Beispiele 3E,4 ---	1-4, 6, 8, 9
X	DE 24 18 849 A (ROHM & HAAS) 21. November 1974 siehe Beispiele 7,15 ---	1-4, 8, 9
X	DE 27 26 806 A (ROHM & HAAS) 29. Dezember 1977 siehe Ansprüche 1,5-8; Beispiel 4; Tabelle 1 ---	1-4, 6-9
X	EP 0 773 245 A (BASF AG) 14. Mai 1997 siehe Ansprüche 1,6,7,25,26,30,31; Beispiel ED --- -/-	1, 3, 4, 8, 9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Juni 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/07/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 175 205 A (YANG PHILIP Y) 29. Dezember 1992	1
X	siehe Spalte 3, Zeile 27; Tabelle 4D	3,4,9
X	siehe Spalte 5, Zeile 3 -----	10

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/01690

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09D5/02 C09D17/00 C09D7/12 C09D151/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09D C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 22 32 710 A (ROHM & HAAS) 18 January 1973 see examples 3E,4 ---	1-4,6,8, 9
X	DE 24 18 849 A (ROHM & HAAS) 21 November 1974 see examples 7,15 ---	1-4,8,9
X	DE 27 26 806 A (ROHM & HAAS) 29 December 1977 see claims 1,5-8; example 4; table 1 ---	1-4,6-9
X	EP 0 773 245 A (BASF AG) 14 May 1997 see claims 1,6,7,25,26,30,31; example ED --- -/--	1,3,4,8, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 June 1999

Date of mailing of the international search report

09/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/01690

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 175 205 A (YANG PHILIP Y) 29 December 1992	1
X	see column 3, line 27; table 4D	3,4,9
X	see column 5, line 3 -----	10

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/01690

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2232710 A	18-01-1973	AU 470266 B	11-03-1976
		AU 4430772 A	10-01-1974
		BE 785877 A	05-01-1973
		CA 979580 A	09-12-1975
		CH 555867 A	15-11-1974
		FR 2144788 A	16-02-1973
		GB 1404194 A	28-08-1975
		NL 7209358 A	09-01-1973
		US 3896085 A	22-07-1975
		US 4016127 A	05-04-1977
DE 2418849 A	21-11-1974	US 3887408 A	03-06-1975
		US 3901240 A	26-08-1975
		AU 6826974 A	30-10-1975
		BE 814128 A	24-10-1974
		CA 1016821 A	06-09-1977
		FR 2226979 A	22-11-1974
		GB 1463134 A	02-02-1977
		JP 940005 C	30-01-1979
		JP 50008392 A	28-01-1975
		JP 53015319 B	24-05-1978
		NL 7405548 A	28-10-1974
		SE 412881 B	24-03-1975
		US 4000028 A	28-12-1976
DE 2726806 A	29-12-1977	US 4107120 A	15-08-1978
		AU 511706 B	04-09-1980
		AU 2617077 A	21-12-1978
		BE 855743 A	16-12-1977
		BR 7703801 A	09-05-1978
		CA 1112387 A	10-11-1981
		FR 2355038 A	13-01-1978
		GB 1583671 A	28-01-1981
		JP 53002590 A	11-01-1978
		JP 55046645 B	25-11-1980
		NL 7706667 A	20-12-1977
		NZ 184347 A	25-10-1979
		PH 12788 A	17-08-1979
		SE 7707021 A	18-12-1977
		US 4181769 A	01-01-1980
		ZA 7703463 A	26-07-1978
EP 0773245 A	14-05-1997	DE 19542077 A	15-05-1997
		AU 7068196 A	15-05-1997
		BR 9605534 A	11-08-1998
		CA 2189889 A	12-05-1997
		JP 9169879 A	30-06-1997
US 5175205 A	29-12-1992	NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Cheng-Le ZHAO, et al.

SERIAL NUMBER: NEW U.S. PCT APPLICATION (based on PCT/EP99/01690)

FILED: HERewith

FOR: DISPERSION RESINS CONTAINING ITACONIC ACID FOR IMPROVING WET
ABRASION RESISTANCE

REQUEST FOR CONSIDERATION OF DOCUMENTS
CITED IN INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:


In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that applicant(s) request that the Examiner consider the documents cited in the International Search Report according to MPEP §609 and so indicate by a statement in the first Office Action that the information has been considered. When the Form PCT/DO/EO/903 indicates both the search report and copies of the documents are present in the national stage file, there is no requirement for the applicant(s) to submit them (1156 O.G. 91 November 23, 1993).

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



22850


Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Attorney of Record
Registration No. 34,423

YR 275A100
2008 FEB 27 11:17:00Z

THIS PAGE BLANK (USPTO)

430 Rec'd PC/PTO

09/623487
15 SEP 2000

THE FOLLOWING IS THE ENGLISH TRANSLATION OF THE
ANNEXES TO THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT : AMENDED SHEETS (Pages 33 and 34).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

We claim:

1. A pigment-comprising aqueous formulation comprising
 - i) at least one copolymer P of ethylenically unsaturated monomers M in the form of an aqueous polymer dispersion which comprises from 0.1 to 1.5% by weight, based on the overall weight of the copolymer P, of itaconic acid as acidic monomer M1, its salts and/or its anhydride in copolymerized form, it being possible for up to 50% by weight of the itaconic acid to be replaced by another monomer having at least one acid group or one neutralized acid group, and has a glass transition temperature T_g in the range from -10 to +50°C,
 - ii) at least one inorganic pigment,
 - iii) if desired, inorganic fillers/extenders, and
 - iv) customary auxiliaries.
2. A formulation as claimed in claim 1, in which itaconic acid is the sole acidic monomer.
3. A formulation as claimed in claim 1 or 2, in which the monomers M include from 50 to 99.9% by weight, based on the overall weight of the copolymer P, of monomers M2 selected from vinylaromatic monomers, the esters of ethylenically unsaturated C₃-C₈ monocarboxylic acids with C₁-C₁₂-alkanols, and the vinyl esters of aliphatic C₁-C₁₂ monocarboxylic acids.
4. A formulation as claimed in claim 3 in which the monomers M2 are selected from methyl methacrylate, ethyl methacrylate, n-butyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, ethyl acrylate, n-butyl acrylate, tert-butyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate.
5. A formulation as claimed in any one of the preceding claims, in which the monomers M additionally comprise from 0.1 to 10% by weight, based on the overall weight of the copolymer P, of monomers M3 comprising urea groups.
6. A formulation as claimed in any one of the preceding claims, in which the aqueous dispersion of the copolymer P is obtainable by free-radical aqueous emulsion polymerization of the monomers M in accordance with a monomer feed process

THIS PAGE BLANK (USPTO)

34

where at least 50% by weight and in particular all of the itaconic acid is present in the monomer feed.

7. A formulation as claimed in claim 6, in which the free-radical aqueous emulsion polymerization is conducted in at least two polymerization stages, where the composition of the monomers to be polymerized in the 1st stage is different from that of the monomer mixture of the monomers to be polymerized in the 2nd stage.
8. A formulation as claimed in any one of the preceding claims, in which the ratio of inorganic constituents to copolymer P is characterized by a pigment volume concentration $pvc > 10\%$.
9. A formulation as claimed in any one of the preceding claims, in the form of an emulsion paint.
10. The use of a copolymer P comprising itaconic acid, as defined in any one of claims 1 to 7, for improving the wet abrasion resistance of polymer-bound coating compositions, especially emulsion paints.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5650
Translation09623487
PATENT COOPERATION TREATY5000
PCT1713
17006
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference M/38313-PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/01690	International filing date (day/month/year) 15 March 1999 (15.03.99)	Priority date (day/month/year) 16 March 1998 (16.03.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09D 5/02		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		RECEIVED MAR 29 2001

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.	
2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.	
<input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of <u>2</u> sheets.	
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application	

RECEIVED
MAR 29 2001
TC 1700 MAIL ROOM

Date of submission of the demand 17 September 1999 (17.09.99)	Date of completion of this report 26 May 2000 (26.05.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. *

PCT/EP99/01690

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-31, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-8, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/01690

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-8	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-8	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-8	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

D1 DE 2 2 32 710 A (ROHM & HAAS) 18 January 1973
D2: DE 24 18 849 A (ROHM & HAAS) 21 November 1974
D3: DE 27 26 806 A (ROHM & HAAS) 29 December 1977
D4: EP-A-0 773 245 (BASF AG) 14 May 1997
D5: US-A-5 175 205 (YANG PHILIP Y) 29 December 1992
D6: EP 0 225 611 (BASF AG) 16 December 1987

1. A dispersion paint that is acrolein-free and which contains a defined polymeric binding agent with a maximum of 1.5 weight % itaconic acid is not suggested from the cited prior art (PCT Article 33(3)).

D1 and D3 do not describe dispersion paints and D4 discloses polymer dispersions that contain, incorporated by polymerisation, 35 to 80% of a monomer that has two conjugated ethylenically unsaturated double bonds, whereas the present dispersion paint has at least 80 weight % of M2 monomers that are different therefrom, see component b) of the present Claim 1.

Even D6, which is considered the closest prior art, cannot suggest the present dispersion paint with its

THIS PAGE BLANK (USPTO)

defined bonding agent.

It is true that a bonding agent comprising MMA and isobutyl acrylate monomers and containing itaconic acid is also described therein, see composition No. 4 in the table.

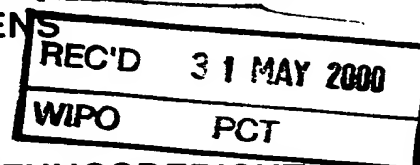
The itaconic acid content is, however, 2% by weight, with the result that the copolymer has a somewhat higher acid number; in the pigment paste as per Example 5 of D6, the acid number is further increased by further addition of other components.

2. The applicants were, however, able to show that adherence to an upper limit of 1.5% itaconic acid maintains the acid number in the dispersion paint at a low level overall; the low acid content in conjunction with the selection of itaconic acid (instead of meth/acrylic acid, for example) leads to improved wet abrasion resistance of the dispersion paint, as is substantiated in Tables 3, 4 and 5 and on pages 30/31 of the present description. The above results are considered surprising and support the existence of the required inventive step.
3. A brief acknowledgement of D1 and D3 and similarly of D4 and D6 should be inserted into the description.
D2 and D5 are considered less relevant.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts M/38313-PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/01690	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 15/03/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 16/03/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C09D5/02		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		


- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 17/09/1999	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 26.05.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Giesermann, G Tel. Nr. +49 89 2399 8517



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/01690

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-31 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-8 eingegangen am 17/02/2000 mit Schreiben vom 17/02/2000

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

D1: DE 2 2 32 710 A (ROHM & HAAS) 18. Januar 1973
D2: DE 24 18 849 A (ROHM & HAAS) 21. November 1974
D3: DE 27 26 806 A (ROHM & HAAS) 29. Dezember 1977
D4: EP-A-0 773 245 (BASF AG) 14. Mai 1997
D5: US-A-5 175 205 (YANG PHILIP Y) 29. Dezember 1992
D6: EP 0 225 611 (BASF AG) 16. Dezember 1987

1. Eine Dispersionsfarbe, die frei von Acrolein ist und die ein definiertes polymeres Bindemittel mit höchstens 1,5 Gew.-% Itaconsäure enthält, ist aus dem zitierten Stand der Technik nicht nahegelegt (Art. 33(3) PCT).

D1 und D3 beschreiben keine Dispersionsfarben und D4 offenbart Polymerisatdispersionen, die 35 bis 80% eines zwei konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisende Monomeren einpolymerisiert enthalten, während die vorliegende Dispersionsfarbe wenigstens 80 Gew.-% davon verschiedene Monomere M2 aufweist, s. Komponente b) des vorliegenden Anspruchs 1.

Auch die Druckschrift D6, die als nächstliegend angesehen wird, kann die vorliegende Dispersionsfarbe mit seinem definierten Bindemittel nicht nahelegen: Zwar wird dort ebenfalls ein Bindemittel aus MMA- und Isobutylacrylat-Monomeren, das Itaconsäure enthält, beschrieben, s. die Zusammensetzung Nr. 4 in der Tabelle.

Die Itaconsäure ist allerdings zu 2 Gew.-% enthalten, sodaß das Copolymerisat eine etwas höhere Säurezahl hat; in der Pigmentpaste nach Beispiel 5 von D6 wird durch weiteres Zumischen anderer Komponenten die Säurezahl noch erhöht.

2. Die Anmelderin konnte hingegen zeigen, daß die Einhaltung einer Obergrenze von 1,5% Itaconsäure die Säurezahl in der Dispersionsfarbe insgesamt niedrig hält; der niedrige Säuregehalt in Verbindung mit der Auswahl von Itaconsäure (anstatt beispielsweise Meth/acrylsäure) führt zu verbesserter Nassabriebfestigkeit der Dispersionsfarbe, wie in den Tabellen 3, 4 und 5 sowie auf den Seiten 30/31 der vorliegenden Beschreibung glaubhaft dargestellt wird. Diese Ergebnisse werden als überraschend angesehen und stützen das

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Vorhandensein der erforderlichen erfinderischen Tätigkeit.

3. D1 und D3 sowie D4 und D6 sollten in einem kurzen Beschreibungseinschub gewürdigt werden.
D2 und D5 werden als weniger relevant angesehen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Patentansprüche

1. Dispersionsfarbe, enthaltend

5

i) ein polymeres Bindemittel, das wenigstens ein Copolymer P aus ethylenisch ungesättigten Monomeren M in Form einer wässrigen Polymerisatdispersion enthält, das eine Glasübergangstemperatur T_g im Bereich von -10 bis +50 °C aufweist, das

10

a) 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymeren P, Itaconsäure als saures Monomer M1, deren Salze und/oder deren Anhydrid einpolymerisiert enthält, wobei bis zu 50 Gew.-% der Itaconsäure durch ein anderes Monomer mit wenigstens einer Säuregruppe oder einer neutralisierten Säuregruppe ersetzt sein können,

15

b) wenigstens 80 Gew.-% Monomere M2, ausgewählt unter vinylaromatischen Monomeren, den Estern ethylenisch ungesättigter C_3 - C_8 -Monocarbonsäuren mit C_1 - C_{12} -Alkanolen und den Vinylestern aliphatischer C_1 - C_{12} -Monocarbonsäuren, einpolymerisiert enthält,

25

und das kein einpolymerisiertes Acrolein enthält,

ii) wenigstens ein anorganisches Pigment,

30

iii) gegebenenfalls anorganische Füllstoffe und

iv) übliche Hilfsmittel.

35 2. Zubereitung nach Anspruch 1, wobei Itaconsäure alleiniges saures Monomer ist.

3. Dispersionsfarbe nach Anspruch 2, worin die Monomere M2 ausgewählt sind unter Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

40

4. Dispersionsfarbe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Monomere M zusätzlich 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymeren P, Harnstoffgruppen enthaltende Monomere M3 umfassen.

45

GEÄNDERTES BLATT

THIS PAGE BLANK (USPTO)

n 17.02.00

33

5. Dispersionsfarbe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die wässrige Dispersion des Copolymeren P durch radikalische, wässrige Emulsionspolymerisation der Monomere M nach einem Monomerzulaufverfahren, wobei sich wenigstens 50 Gew.-% und insbesondere die Gesamtmenge der Itaconsäure im Monomerzulauf befindet, erhältlich ist.
6. Dispersionsfarbe nach Anspruch 5, wobei man die radikalische, wässrige Emulsionspolymerisation in wenigstens zwei Polymerisationsstufen durchführt, wobei die Zusammensetzung der in der 1. Stufe zu polymerisierenden Monomere von der Monomermischung der in der 2. Stufe zu polymerisierenden Monomere verschieden ist.
7. Dispersionsfarbe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Verhältnis von anorganischen Bestandteilen zu Copolymer P durch eine Pigmentvolumenkonzentration PVK > 10 % charakterisiert ist.
8. Verwendung von Itaconsäure enthaltenden Copolymeren P, wie in einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert, zur Verbesserung der Nassabriebfestigkeit von polymergebundenen Beschichtungsmassen, insbesondere von Dispersionsfarben.

135/iT/135/sg

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09D 5/02, 17/00, 7/12, 151/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/47611 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. September 1999 (23.09.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/01690 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. März 1999 (15.03.99) (30) Prioritätsdaten: 198 11 314.5 16. März 1998 (16.03.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZHAO, Cheng-Le [CN/DE]; Schälzigweg 39, D-68723 Schwetzingen (DE). ROSER, Joachim [DE/BE]; 1321-B, Chaussee de Waterloo, B-1180 Brüssel (BE). DERSCH, Rolf [DE/DE]; Kastanienweg 11c, D-67434 Neustadt (DE). BAUMSTARK, Roland [DE/DE]; Gipsenstrasse 14, D-67434 Neustadt (DE). (74) Anwälte: KINZEBACH, W. usw.; Ludwigsplatz 4, D-67059 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>
(54) Title: DISPERSION RESINS CONTAINING ITACONIC ACID FOR IMPROVING WET ABRASION RESISTANCE (54) Bezeichnung: ITACONSÄURE-HALTIGE DISPERSIONSHARZE ZUR VERBESSERUNG DER NASSABRIEBSFESTIGKEIT (57) Abstract <p>The invention relates to aqueous pigment preparations containing i) at least one copolymer P of ethylenically unsaturated monomers M in the form of an aqueous polymer dispersion which contains between 0.1 and 1.5 weight %, in relation to the total weight of the copolymer P, of polymerised itaconic acid as acid monomer M1, its salts and/or anhydride, where up to 50 weight % of the itaconic acid can be substituted by another monomer having at least one acid group or a neutralised acid group, and whose glass transition temperature T_G lies between -10 and +50 °C; ii) at least one inorganic pigment; iii) possibly inorganic fillers; and iv) standard additives. The invention also relates to the use of the copolymers P containing itaconic acid for improving the wet-abrasion resistance of polymer-bound coatings containing pigments.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft pigmenthaltige, wässrige Zubereitungen, die i) wenigstens ein Copolymer P ethylenisch ungesättigter Monomere M in Form einer wässrigen Polymerisatdispersion, das 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymeren P, Itaconsäure als saures Monomer M1, deren Salze und/oder deren Anhydrid einpolymerisiert enthält, wobei bis zu 50 Gew.-% der Itaconsäure durch ein anderes Monomer mit wenigstens einer Säuregruppe oder einer neutralisierten Säuregruppe ersetzt sein kann, und das eine Glasübergangstemperatur T_G im Bereich von -10 bis +50 °C aufweist, ii) wenigstens ein anorganisches Pigment, iii) gegebenenfalls anorganische Füllstoffe und iv) übliche Hilfsmittel enthalten. Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung der Itaconsäure enthaltenden Copolymere P zur Verbesserung der Nassabriebfestigkeit von polymergebundenen, pigmenthaltigen Beschichtungsmassen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

ITAKONSÄURE-HALTIGE DISPERSIONSHARZE ZUR VERBESSERUNG DER NASSABRIEBSFESTIGKEIT

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft pigmenthaltige wässrige Zubereitungen, die wenigstens eine wässrige Polymerisatdispersion enthalten.

10

Pigmenthaltige Zubereitungen finden als Beschichtungsmassen, insbesondere Dispersionsfarben, kunstharzgebundene Putze (Dispersionsputze), Dichtungsmassen oder als Spachtelmassen zu Zwecken des Bautenschutzes oder zu dekorativen Zwecken breite Verwendung.

- 15 Pigmenthaltige Zubereitungen enthalten in der Regel als Bindemittel ein filmbildendes Polymer, wenigstens ein anorganisches Pigment und gegebenenfalls einen oder mehrere anorganische Füllstoffe sowie übliche Hilfsmittel. Die Qualität der Beschichtungen von pigmentierten Zubereitungen hängt maßgeblich von der Fähigkeit des filmbildenden Polymers ab, die nichtfilmbildenden Bestandteile, die Pigmente und anorganische Füllstoffe gleichmäßig zu binden.

- Ein geringes Pigmentbindevermögen führt zu einer schlechten mechanischen Stabilität der Beschichtung, die sich beispielsweise in einer geringen Nassabriebfestigkeit bzw. Scheuerfestigkeit äußert. Eine hohe Nassabriebfestigkeit ist jedoch insbesondere bei waschbeständige Dispersionsfarben erwünscht.

- 30 Das Pigmentbindevermögen des Bindemittels spielt eine besonders wichtige Rolle bei Zubereitungen mit einem mittleren bis hohen Gehalt an anorganischen Pigmenten und Füllstoffen. Eine charakteristische Größe für den Pigmentgehalt einer polymergebundenen Beschichtungsmasse ist die Pigmentvolumenkonzentration PVK. Die Pigmentvolumenkonzentration wird üblicherweise definiert als der Quotient aus dem Gesamtvolumen der festen anorganischen Bestandteile (Pigment + Füllstoffe), geteilt durch das Gesamtvolumen der festen anorganischen Bestandteile und der Polymerisatteilchen der wässrigen Bindemittelpolymerisatdispersion in %; siehe Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 15, S. 668.

- Die Beschichtungsmassen sollten insbesondere bei Anwendungen im Außenbereich gegenüber Umwelteinflüssen, wie Sonnenlicht, Feuchtigkeit und Temperaturschwankungen stabil sein. Ferner muss die Beschichtungsmasse auch bei Einwirkung von Feuchtigkeit auf un-

terschiedlichen Substraten gut haften, was ebenfalls vom gewählten Bindemittelpolymer abhängt.

Eine weitere, vom Bindemittelpolymer abhängige Eigenschaft ist
5 die Blockfestigkeit der Beschichtungen.

Aus der WO 93/11181 sind Titandioxid enthaltende Zubereitungen bekannt, die als Dispergierhilfsmittel wässrige Polymerisatdispersionen enthalten, deren Polymerisate Itaconsäure in einer
10 Menge von mehr als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymerisats, einpolymerisiert enthalten. Die Nassabriebfestigkeit der dort offenbarten Dispersionen lässt zu wünschen übrig.

Aus der EP-A-810 274 sind Bindemittel für lösungsmittelfreie Beschichtungsmassen bekannt, die Säuregruppen enthaltende Monomere
15 in einer Menge von bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zu polymerisierenden Monomere, einpolymerisiert enthalten können.

20 Die Bindemittel des Standes der Technik vermögen die Forderungen, die an Beschichtungsmassen gestellt werden, nur teilweise zu erfüllen. Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, pigmenthaltige Zubereitungen bereitzustellen, die ein hohes Pigmentbindevermögen, d.h. eine hohe Nassabriebfestigkeit
25 oder Nassscheuerfestigkeit aufweisen. Diese Eigenschaften müssen auch bei höheren Pigmentvolumenkonzentrationen, d. h. PVK > 40% gewahrt bleiben. Auch sollten die Zubereitungen lagerstabil sein, d. h. ihre Viskosität sollte auch bei längerer Lagerung nicht oder nur unwesentlich zunehmen.

30 Diese Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden, wenn man für die Zubereitungen Bindemittel auf der Basis wässriger Polymerisatdispersionen verwendet, deren Polymere 0,1 bis 1,5 Gew.-% Itaconsäure einpolymerisiert enthalten.

35 Demnach betrifft die vorliegende Erfindung pigmenthaltige, wässrige Zubereitung, enthaltend

i) wenigstens ein Copolymer P ethylenisch ungesättigter Monomere
40 M in Form einer wässrigen Polymerisatdispersion, das 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymeren P, Itaconsäure als saures Monomer M1, deren Salze und/oder deren Anhydrid einpolymerisiert enthält, wobei bis zu 50 Gew.-% der Itaconsäure durch ein anderes Monomer mit wenigstens einer
45 Säuregruppe oder einer neutralisierten Säuregruppe ersetzt

sein können, und das eine Glasübergangstemperatur T_g im Bereich von -10 bis +50 °C aufweist,

ii) wenigstens ein anorganisches Pigment,

5

iii) gegebenenfalls anorganische Füllstoffe und

iv) übliche Hilfsmittel.

- 10 Vorzugsweise umfassen die Monomere M, aus denen das Copolymer P aufgebaut ist 0,2 bis 1,2 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 1,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,4 bis 1,0 Gew.-%. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform umfassen die Monomere M 0,5 bis 0,9 und speziell 0,5 bis 0,8 Gew.-% Itaconsäure als saures Mono-
- 15 mer M1. Anstelle von Itaconsäure kann auch deren Anhydrid oder deren Salze bei der Herstellung der Copolymere P eingesetzt werden. Ein gewisser Teil der Itaconsäure, d.h. bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise jedoch nicht mehr als 25 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-%, kann durch ein anderes Monomer mit we-
- 20 nigstens einer Säuregruppe, z.B. durch eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure wie Acrylsäure oder Methacrylsäure oder eine ethylenisch ungesättigte Sulfonsäure, z.B. Vinylsulfonsäure oder deren Salze, ersetzt werden. Typische Salze sind die Alkalimetall- und Ammoniumsalze, vorzugsweise die Natriumsalze. Besonders bevorzugt wird Itaconsäure als alleiniges saures Monomer (Mono-
- 25 mer M1) eingesetzt.

- Üblicherweise erfolgt die Herstellung der Itaconsäure enthalten-
- den Copolymere P durch radikalische Polymerisation ethylenisch
- 30 ungesättigter Monomere M, die neben Itaconsäure wenigstens ein weiteres Comonomer umfassen. Geeignete Comonomere sind in der Regel ausgewählt unter vinylaromatischen Monomeren, wie Styrol, α -Methylstyrol, o-Chlorstyrol oder Vinyltoluole, den Vinylestern von aliphatischen C_1 - C_{18} -Monocarbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinyl-
- 35 propionat, Vinylbutyrat, Vinylvalerat, Vinylhexanoat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyldecanoat, Vinylpivalat, Vinyl Laurat, Vinylstearat sowie im Handel befindliche Monomere VEOVA® 5-11 (VEOVA® X ist ein Handelsname der Fa. Shell und steht für Vinyl-
- ester von α -verzweigten, aliphatischen Carbonsäuren mit X C-Atom-
- 40 en, die auch als Versatic® X-Säuren bezeichnet werden) sowie den Estern ethylenisch ungesättigter C_3 - C_8 -Mono- oder Dicarbonsäuren mit C_1 - C_{18} -, vorzugsweise C_1 - C_{12} - und insbesondere C_1 - C_8 -Alkanolen oder C_5 - C_8 -Cycloalkanolen. Geeignete C_1 - C_{18} -Alkanole sind beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1-Buta-
- 45 nol, 2-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Hexanol, 2-Ethylhexanol, Laurylalkohol und Stearylalkohol. Geeignete Cycloalkanole sind beispielsweise Cyclopentanol oder Cyclohexanol. Geeignet

sind insbesondere Ester der Acrylsäure, der Methacrylsäure, der Crotonsäure, der Maleinsäure, der Itaconsäure, der Citraconsäure oder der Fumarsäure. Speziell handelt es sich um die Ester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure, wie (Meth)acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäureethylester, (Meth)acrylsäureisopropylester, (Meth)acrylsäure-n-butylester, (Meth)acrylsäureisobutylester, (Meth)acrylsäure-1-hexylester, (Meth)acrylsäure-tert.-butylester, (Meth)acrylsäure-2-ethylhexylester, sowie ferner um die Ester der Fumarsäure und der Maleinsäure, z. B. Fumarsäuredimethylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäuredi-n-butylester. Weiterhin kommen Nitrile α,β -monoethylenisch ungesättigter C₃-C₈-Carbonsäuren, wie Acrylnitril oder Methacrylnitril in Betracht. Darüber hinaus können auch C₄-C₈-konjugierte Diene, wie 1,3-Butadien, Isopren oder Chloropren, α -Olefine, wie Ethylen, Propen und Isobuten sowie Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid als Comonomere eingesetzt werden.

Vorzugsweise umfassen die Monomere M neben der Itaconsäure 50 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers P wenigstens eines Monomers M₂, das ausgewählt ist unter den oben genannten vinylaromatischen Monomeren, den vorgenannten Estern ethylenisch ungesättigter C₃-C₈-Monocarbonsäuren mit C₁-C₁₂-Alkoholen sowie den Vinylestern aliphatischer C₁-C₁₂-Monocarbonsäuren. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Monomere M₂ ausgewählt unter den C₁-C₁₂-Alkylestern der Acrylsäure und C₁-C₁₂-Alkylestern der Methacrylsäure, insbesondere Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat. Die Monomere M₂ machen, bezogen auf die Gesamtmonomermenge, vorzugsweise wenigstens 80 Gew.-% und insbesondere wenigstens 90 Gew.-% aus. Die übrigen der vorgenannten Comonomere (im Folgenden als Comonomere M' bezeichnet) werden in der Regel in Mengen < 50 Gew.-%, vorzugsweise < 20 Gew.-% und insbesondere < 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M, verwendet. Eine bevorzugte Ausführungsform dieser Erfindung betrifft Copolymere P, die keines der vorgenannten Comonomere M' einpolymerisiert enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Copolymere P Monomere M₃ einpolymerisiert, die Harnstoffgruppen aufweisen (Monomere M₃), z. B. N-Vinyl- und N-Allylharnstoff und Derivate des Imidazolidin-2-ons, z. B. N-Vinyl- und N-Allylimidazolidin-2-on, N-Vinyloxyethylimidazolidin-2-on, N-(2-(Meth)acrylamidoethyl)imidazolidin-2-on, N-(2-(Meth)acryloxyethyl)imidazolidin-2-on, N-[2-((Meth)acryloxyacetamido)ethyl]imidazolidin-2-on etc. Die Monomere M₃ werden vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Ge-

samtgewicht des Copolymeren P, verwendet. Die Monomere M3 verbessern die Nasshaftung der aus den erfindungsgemäßen Zubereitungen erhältlichen Beschichtungen, d.h. die Haftung der Beschichtung in feuchtem oder gequollenem Zustand.

5

Die Copolymere P können auch Siloxangruppen enthaltende Monomere (Monomere M4) einpolymerisiert enthalten, z.B. Vinyltrialkoxysilane, wie Vinyltrimethoxysilan, Alkylvinyltrialkoxysilane oder (Meth)acryloxyalkyltrialkoxysilane, z. B. (Meth)acryloxyethyltrimethoxysilan, (Meth)acryloxypropyltrimethoxysilan. Die Monomere M4 können in Mengen von bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge, verwendet werden.

Ferner kann das Copolymer P auch neutrale oder nichtionische Monomere M5 einpolymerisiert enthalten, deren Homopolymerisate eine erhöhte Wasserlöslichkeit oder Wasserquellbarkeit aufweisen. Diese Monomere werden vorzugsweise in Mengen von < 5 Gew.-% und vorzugsweise < 2 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht des Copolymeren P, mit einpolymerisiert. Derartige Monomere verbessern die Stabilität der Polymerisatdispersionen. Typische Monomere M5 sind die Amide, die N-Alkylolamide oder die Hydroxyalkylester der genannten Carbonsäuren wie Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylamid, 2-Hydroxyethylmethacrylamid, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat und Hydroxypropylmethacrylat.

Weiterhin können bifunktionelle Monomere M6 bei der Herstellung der Copolymere P eingesetzt werden. Diese werden, sofern erwünscht, in untergeordneter Menge, in der Regel 0,1 bis 5 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge, mit einpolymerisiert. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Monomere, die zwei nicht-konjugierte, ethylenisch ungesättigte Bindungen aufweisen, z. B. die Diester zweiwertiger Alkohole mit α,β -monoethylenisch ungesättigten C_3 - C_8 -Carbonsäuren, z. B. Glykolbisacrylat oder Ester von α,β -ungesättigten Carbonsäuren mit Alkenolen, z. B. Bicyclodeceny(meth)acrylat. Bevorzugte Polymerisate P enthalten keine Monomere M6 einpolymerisiert.

Weiterhin hängt die Eigenschaft der erfindungsgemäßen Zubereitungen von der Glasübergangstemperatur (DSC, midpoint temperature, ASTM D 3418-82) des Copolymeren P ab. Ist diese zu niedrig, weist die Beschichtung nur eine geringe Festigkeit auf und reißt bei mechanischer Belastung aus. Ist sie zu hoch, verfilmt das Polymerisat nicht mehr. Als Folge weist die Beschichtung eine verringerte Nassabriebfestigkeit auf. Die Glasübergangstemperatur der in Frage kommenden Copolymere P liegt daher unterhalb 50 °C und

vorzugsweise unterhalb 40 °C, insbesondere unterhalb 30 °C. Im Allgemeinen liegt sie jedoch oberhalb -10 °C. Hierbei erweist es sich als hilfreich, die Glasübergangstemperatur T_g des dispergierten Polymerisats abzuschätzen. Nach Fox (T.G. Fox, Bull. Am.

- 5 Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] und Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Weinheim (1980), S. 17, 18) gilt für die Glasübergangstemperatur von Mischpolymerisaten bei großen Molmassen in guter Näherung

$$10 \quad \frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^n}{T_g^n}$$

- wobei X^1, X^2, \dots, X^n die Massenbrüche der Monomere 1, 2, ..., n und $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, ..., n aufgebauten Polymeren in
15 Grad Kelvin bedeuten. Letztere sind z. B. aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A 21 (1992) S. 169 oder aus J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3rd ed, J. Wiley, New York 1989 bekannt.

- 20 Aus dem Gesagten wird deutlich, dass die Glastemperatur des Copolymers P sowohl durch Wahl eines geeigneten Hauptmonomers M2, das eine Glasübergangstemperatur im gewünschten Bereich aufweist, als auch durch Kombination wenigstens eines Monomers M2a mit hoher Glasübergangstemperatur und wenigstens eines Monomers M2b mit
25 niedriger Glasübergangstemperatur eingestellt werden kann, wobei letztere Vorgehensweise bevorzugt ist.

- In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfassen die das Copolymer P konstituierenden Monomere M wenigstens ein Monomer M2a, dessen Homopolymerisat im Grenzfall einer
30 sehr hohen (unendlichen) Molmasse eine Glasübergangstemperatur $T_g > 30$ °C aufweist, und wenigstens ein Monomer M2b, dessen Homopolymerisat eine Glasübergangstemperatur $T_g < 20$ °C aufweist. Für diesen Zweck geeignete Monomere M2a sind beispielsweise Styrol,
35 α -Methylstyrol, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n- und iso-Propylmethacrylat, n-, iso- und tert.-Butylmethacrylat, tert.-Butylacrylat und Vinylacetat, ferner Acrylnitril und Methacrylnitril, wobei die beiden Nitrile vorzugsweise nicht mehr als 30 Gew.-% der Monomere M2a ausmachen. Für diesen Zweck geeignete
40 Monomere M2b sind z. B. die C₁-C₁₂-Alkylacrylate, Butadien, Vinylversatate, insbesondere Ethylacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat. Besonders bevorzugt werden Monomerkombinationen M2a/M2b, die Styrol und/oder Methylmethacrylat sowie n-Butylacrylat und gegebenenfalls 2-Ethylhexylacrylat umfassen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Copolymer P aufgebaut aus:

- 5 i) 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 70 Gew.-% Monomeren M2a, insbesondere Styrol und/oder Methylmethacrylat, speziell Methylmethacrylat als alleiniges Monomer M2a,
- ii) 20 bis 79,7 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 65 Gew.-% Monomeren M2b, insbesondere n-Butylacrylat und/oder Ethylhexylacrylat,
- 10 iii) 0,1 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1,2 Gew.-%, insbesondere 0,3 bis 1,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 0,8 Gew.-% Itaconsäure,
- 15 iv) 0,2 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% Monomeren M3 mit wenigstens einer Harnstoffgruppe, insbesondere ein ethylenisch ungesättigtes Derivat des Imidazolidin-2-ons,

wobei sich die Gewichtsteile der Monomere M1, M2a, M2b und M3 zu 20 100 Gew.-% addieren. Derartige Copolymere P werden häufig in erfindungsgemäßen Zubereitungen eingesetzt, die Lösungsmittel enthalten.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Copolymer P aufgebaut aus

- 30 i) 20 bis 69,7 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% Monomeren M2a, insbesondere Styrol und/oder Methylmethacrylat und speziell Styrol als alleiniges Monomer M2a,
- ii) 30 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-% Monomeren M2b, insbesondere n-Butylacrylat und/oder Ethylhexylacrylat,
- 35 iii) 0,2 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,4 bis 0,9 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 0,8 Gew.-% Itaconsäure,
- iv) 0,1 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 2 Gew.-% Monomere M5, insbesondere Acrylamid und/oder Methacrylamid,

40 wobei sich die Gewichtsteile der Monomere M1, M2a, M2b und M5 zu 100 Gew.-% addieren. Derartige Copolymere P werden häufig in erfindungsgemäßen, lösungsmittelfreien Zubereitungen eingesetzt.

Selbstverständlich können die Copolymere P der beiden bevorzugten 45 Ausführungsformen mit Siloxangruppen modifiziert sein, beispielsweise durch einpolymerisierte Monomere M4 (s. o.) oder durch Ver-

wendung Siloxangruppen enthaltender Regler, z. B. Mercaptoalkyltrialkoxysilane wie Mercaptopropyltrimethoxysilan.

Ferner hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Polymerisatteilchen in der Bindemittelpolymerisatdispersion einen gewichtsmittleren Polymerisatteilchendurchmesser im Bereich von 50 bis 1000 nm (bestimmt mittels Ultrazentrifuge oder Photonenkorrelationspektroskopie; zur Teilchengrößenbestimmung mittels Ultrazentrifuge siehe z. B. W. Mächtle, Makromolekulare Chemie, 1984, Bd. 185, 1025-1039, W. Mächtle, Angew. Makromolekulare Chemie, 1988, 162, 35-42) aufweisen. Bei Bindemitteldispersionen mit hohen Feststoffgehalten, z. B. > 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Bindemitteldispersion, ist es aus Gründen der Viskosität von Vorteil, wenn der gewichtsmittlere Teilchendurchmesser der Polymerteilchen in der Dispersion ≥ 250 nm ist. Der mittlere Teilchendurchmesser wird in der Regel 1 000 nm und vorzugsweise 600 nm nicht überschreiten.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden wässrigen Polymerisatdispersionen erfolgt vorzugsweise durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation der genannten Monomere in Gegenwart wenigstens eines radikalischen Polymerisationsinitiators und gegebenenfalls einer grenzflächenaktiven Substanz.

Als radikalische Polymerisationsinitiatoren kommen alle diejenigen in Betracht, die in der Lage sind, eine radikalische wässrige Emulsionspolymerisation auszulösen. Es kann sich dabei sowohl um Peroxide, z. B. Alkalimetallperoxodisulfate als auch um Azoverbindungen handeln. Als Polymerisationsinitiatoren werden häufig sog. Redoxinitiatoren verwendet, die aus wenigstens einem organischen Reduktionsmittel und wenigstens einem Peroxid und/oder Hydroperoxid zusammengesetzt sind, z. B. tert.-Butylhydroperoxid mit Schwefelverbindungen, z. B. dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure, Natriumsulfit, Natriumdisulfit, Natriumthiosulfat oder Acetonbisulfit-Addukt oder Wasserstoffperoxid mit Ascorbinsäure. Auch werden kombinierte Systeme verwendet, die eine geringe Menge einer im Polymerisationsmedium löslichen Metallverbindung enthalten, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, z. B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Wasserstoffperoxid, wobei anstelle von Ascorbinsäure auch häufig das Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure, Acetonbisulfit-Addukt, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit oder Natriumbisulfit und anstelle von Wasserstoffperoxid organische Peroxide wie tert.-Butylhydroperoxid oder Alkaliperoxodisulfate und/oder Ammoniumperoxodisulfat verwendet werden. Ebenfalls bevorzugte Initiatoren sind Peroxodisulfate, wie Natriumperoxodisulfat. Vorzugsweise beträgt die Menge der eingesetzten radikalischen Ini-

tiatorsysteme, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, 0,1 bis 2 Gew.-%.

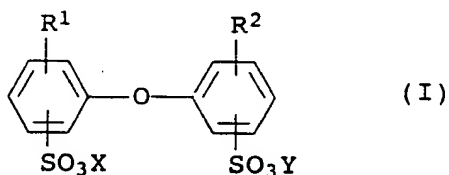
Für die Durchführung der Emulsionspolymerisation geeignete grenzflächenaktive Substanzen sind die üblicherweise für diese Zwecke eingesetzten Schutzkolloide und Emulgatoren. Die grenzflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% und insbesondere 1,0 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere eingesetzt.

10

Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, Stärke- und Cellulosederivate oder Vinylpyrrolidon enthaltende Copolymerisate. Eine ausführliche Beschreibung weiterer geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 411-420.

Vorzugsweise werden als grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren relative Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 liegen. Sie können sowohl anionischer als auch nichtionischer Natur sein. Zu den anionischen Emulgatoren zählen Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈-C₁₂), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 2 bis 50, Alkylrest: C₁₂ bis C₁₈) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄-C₉), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂-C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉ bis C₁₈), weiterhin Verbindungen der allgemeinen Formel I,

30



35 worin R¹ und R² Wasserstoff oder C₄-C₂₄-Alkyl, vorzugsweise C₈-C₁₆-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und X und Y Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise Dowfax® 2A1 (R¹ = C₁₂-Alkyl; DOW CHEMICAL). Die Verbindungen I sind allgemein bekannt, z. B. aus der US-A-4,269,749, und im Handel erhältlich.

45 Geeignete nichtionische Emulgatoren sind araliphatische oder aliphatische nichtionische Emulgatoren, beispielsweise ethoxylierte Mono-, Di- und Trialkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄-C₉), Ethoxylate langkettiger Alkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Al-

kylrest: C₈-C₃₆), sowie Polyethylenoxid/Polypropylenoxid-Blockcopolymere. Bevorzugt werden Ethoxylate langkettiger Alkanole (Alkylrest: C₁₀-C₂₂, mittlerer Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50) und darunter besonders bevorzugt solche auf Basis von nativen Alkoholen
5 oder Oxoalkoholen mit einem linearen oder verzweigten C₁₂-C₁₈-Alkylrest und einem Ethoxilierungsgrad von 8 bis 50. Bevorzugt werden anionische Emulgatoren oder Kombinationen aus wenigstens einem anionischen und einem nichtionischen Emulgator.

10 Weitere geeignete Emulgatoren finden sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 192-208.

Das Molekulargewicht der Copolymere P kann durch Zugabe geringer
15 Mengen, in der Regel bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, einer oder mehrerer, das Molekulargewicht regelnder Substanzen, z. B. organische Thioverbindungen, Silane, Allylalkohole oder Aldehyde eingestellt werden.

20 Die Emulsionspolymerisation kann sowohl kontinuierlich als auch nach der Batchfahrweise, vorzugsweise nach einem halbkontinuierlichen Verfahren erfolgen. Bei halbkontinuierlichen Verfahren wird die Hauptmenge, d.h. wenigstens 70 %, vorzugsweise wenigstens 90 % der zu polymerisierenden Monomere kontinuierlich,
25 einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrweise, dem Polymerisationsansatz zugeführt. Diese Vorgehensweise wird auch als Monomerzulaufverfahren bezeichnet. Hierbei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Hauptmenge der Itaconsäure, d.h. wenigstens 50 %, vorzugsweise wenigstens 80 %, insbesondere wenigstens
30 90 % und ganz besonders bevorzugt die Gesamtmenge der Itaconsäure der Polymerisationsreaktion über den Monomerzulauf zugeführt werden, d.h. nicht mehr als 50 % der Itaconsäure und ganz besonders bevorzugt keine Itaconsäure bereits vor Beginn der Polymerisation im Polymerisationsgefäß vorgelegt werden. Unter Monomerzulauf
35 versteht man flüssige Monormischungen, Monomerlösungen oder insbesondere wäßrige Monomeremulsionen.

Neben der sautfreien Herstellungsweise kann zur Einstellung einer definierten Polymerteilchengröße die Emulsionspolymerisation nach
40 dem Saatlatex-Verfahren oder in Gegenwart von in situ hergestellten Saatlatex erfolgen. Verfahren hierzu sind bekannt und können dem Stand der Technik entnommen werden (siehe EP-B 40419, EP-A-614 922, EP-A-567 812 und dort zitierte Literatur sowie 'Encyclopedia of Polymer Science and Technology', Vol. 5, John Wiley
45 & Sons Inc., New York 1966, S. 847).

Vorzugsweise wird die Polymerisation in Anwesenheit von 0,01 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,02 bis 1,5 Gew.-% eines Saatlatex (Feststoffgehalt des Saatlatex, bezogen auf Gesamtmonomermenge), vorzugsweise mit vorgelegtem Saatlatex (Vorlagensaat) durchgeführt.

Die Herstellung der wässrigen Dispersionen der Copolymere P kann auch durch sogenannte Stufenpolymerisation hergestellt werden. Hierunter versteht man eine Vorgehensweise, bei der man in einer

10 1. Stufe die Monomere der 1. Stufe auf dem Wege einer radikalischen, wässrigen Emulsionspolymerisation, vorzugsweise in Gegenwart eines Saatlatex, polymerisiert und anschließend in der wässrigen Dispersion des so erhältlichen Polymerisats der 1. Stufe die Monomere der 2. Stufe polymerisiert. Gegebenenfalls können

15 weitere Polymerisationsstufen folgen. Hierbei unterscheiden sich die Monomermischungen der 1. Stufe und der 2. Stufe hinsichtlich der Art der Monomere und/oder in den relativen Mengen der Monomere zueinander. Vorzugsweise ist die Art der zu polymerisierenden Monomere in der 1. und der 2. Stufe gleich. Umfassen die Mo-

20 nomere M sowohl ein Monomer M2a und ein Monomer M2b, dann unterscheiden sich die Monomermischungen der 1. Stufe von den Monomermischungen der 2. Stufe durch das Mengenverhältnis M2a/M2b. Insbesondere ist das Verhältnis M2a/M2b in der 1. Stufe größer als das Verhältnis M2a/M2b in der 2. Stufe. Das Mengenverhältnis der

25 Monomere der 1. Stufe zu den Monomeren der 2. Stufe liegt vorzugsweise im Bereich von 1:10 bis 10:1 und insbesondere im Bereich von 1:5 bis 5:1. Durch die Stufenpolymerisation erreicht man, dass die Monomere der 2. Stufe (und gegebenenfalls der Folgestufen) auf die Polymerteilchen der 1. Stufe aufpolymerisiert

30 werden.

Polymerisationsdruck und Polymerisationstemperatur sind von untergeordneter Bedeutung. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 120 °C, vorzugsweise bei Temperaturen von 40 bis 95 °C und besonders bevorzugt zwischen 50 und 90°C.

Im Anschluss an die eigentliche Polymerisationsreaktion ist es gegebenenfalls erforderlich, die erfindungsgemäßen wässrigen Polymerisatdispersionen weitgehend frei von Geruchsträgern, wie

40 Restmonomeren und anderen organischen flüchtigen Bestandteilen zu gestalten. Dies kann in an sich bekannter Weise physikalisch durch destillative Entfernung (insbesondere über Wasserdampfdestillation) oder durch Abstreifen mit einem inerten Gas erreicht

45 werden. Die Absenkung der Restmonomere kann weiterhin chemisch durch radikalische Nachpolymerisation, insbesondere unter Einwirkung von Redoxinitiatorsystemen, wie sie z. B. in der DE-A 44 35

423 aufgeführt sind, erfolgen. Bevorzugt wird die Nachpolymerisation mit einem Redoxinitiatorsystem aus wenigstens einem organischen Peroxid und einem organischen Sulfit durchgeführt.

- 5 Vorzugsweise werden die Dispersionen des Copolymeren P vor ihrem Einsatz in den erfindungsgemäßen Zubereitungen, vorzugsweise durch Zugabe einer nichtflüchtigen Base, z.B. Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxiden oder nichtflüchtigen Aminen, auf einen pH-Wert im Bereich von pH 6 bis pH 10 eingestellt.

10

Auf dem Wege der Emulsionspolymerisation sind grundsätzlich Dispersionen mit Feststoffgehalten bis zu etwa 80 Gew.-% (Polymergehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion) erhältlich.

Aus praktischen Erwägungen werden in der Regel für die erfindungsgemäßen Zubereitungen Polymerisatdispersionen mit Feststoff-

- 15 gehalten im Bereich von 40 bis 70 Gew.-% bevorzugt. Besonders bevorzugt werden Dispersionen mit Polymergehalten von etwa 50 Gew.-%. Natürlich sind auch Dispersionen mit geringeren Feststoffgehalten prinzipiell für die erfindungsgemäßen Zubereitungen
20 einsetzbar.

Erfindungsgemäß werden die Itaconsäure enthaltenden Copolymere P in Form ihrer wässrigen Polymerisatdispersionen als Bindemittel in solchen pigmenthaltigen Zubereitungen eingesetzt, die zur Be-

- 25 schichtung von Substraten dienen. Hierunter versteht man beispielsweise Kunststoffdispersionsputze, Fliesenkleber, Anstrichmittel, Dichtmassen oder Versiegelungsmassen, insbesondere für poröse Bauteile.

- 30 Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft Zubereitungen in Form von Dispersionsfarben.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen, vorzugsweise die Dispersionsfarben enthalten in der Regel 30 bis 75 Gew.-% und vorzugs-

- 35 weise 40 bis 65 Gew.-% nichtflüchtige Bestandteile. Hierunter sind alle Bestandteile der Zubereitung zu verstehen, die nicht Wasser sind, zumindest aber die Gesamtmenge an Bindemittel, Füllstoff, Pigment, schwerflüchtigen Lösungsmitteln (Siedepunkt oberhalb 220 °C), z. B. Weichmacher, und polymere Hilfsmittel. Davon
40 entfallen etwa

i 3 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%, auf feste Bindemittelbestandteile (= Copolymer P)

- 45 ii 5 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%, auf wenigstens ein anorganisches Pigment,

- iii 0 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-%, auf anorganische Füllstoffe und
- iv 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, auf übliche Hilfsmittel.

Die PVK der Zubereitungen liegt in der Regel oberhalb 10 %, z. B. 15 bis 85 %. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt sie im Bereich von 15 bis 25 %. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt die PVK im Bereich von > 40 % bis 60 Gew.-%, z. B. bei etwa 45 Gew.-%. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die PVK > 60 %, vorzugsweise > 70 %, und kann bis zu 85 % betragen.

- 15 Typische Pigmente für die erfindungsgemäßen Zubereitungen, insbesondere für Dispersionsfarben, sind beispielsweise Titandioxid, vorzugsweise in der Rutilform, Bariumsulfat, Zinkoxid, Zinksulfid, basisches Bleicarbonat, Antimontrioxid, Lithopone (Zinksulfid + Bariumsulfat). Die Zubereitungen können jedoch auch farbige
- 20 Pigmente, beispielsweise Eisenoxide, Ruß, Graphit, lumineszente Pigmente, Zinkgelb, Zinkgrün, Ultramarin, Manganschwarz, Antimonschwarz, Manganviolett, Pariser Blau oder Schweinfurter Grün enthalten. Neben den anorganischen Pigmenten können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch organische Farbpigmente, z. B. Sepia,
- 25 Gummigutt, Kasseler Braun, Toluidinrot, Pararot, Hansagelb, Indigo, Azofarbstoffe, anthrachinoide und indigoide Farbstoffe sowie Dioxazin, Chinacridon-, Phthalocyanin-, Isoindolinon- und Metallkomplexpigmente enthalten.

- 30 Geeignete Füllstoffe umfassen grundsätzlich Alumosilicate, wie Feldspäte, Silicate, wie Kaolin, Talkum, Glimmer, Magnesit, Erdalkalicarbonate, wie Calciumcarbonat, beispielsweise in Form von Calcit oder Kreide, Magnesiumcarbonat, Dolomit, Erdalkalisulfate, wie Calciumsulfat, Siliciumdioxid etc. Die Füllstoffe können als
- 35 Einzelkomponenten eingesetzt werden. In der Praxis haben sich jedoch Füllstoffmischungen besonders bewährt, z. B. Calciumcarbonat/Kaolin, Calciumcarbonat/Talkum. Dispersionsputze können auch gröbere Zuschläge, wie Sände oder Sandsteingranulate, enthalten. In Dispersionsfarben werden naturgemäß feinteilige Füllstoffe be-
- 40 vorzuzt.

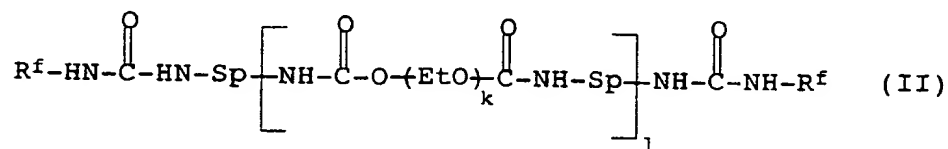
- Zur Erhöhung der Deckkraft und zur Einsparung von Weißpigmenten werden in den bevorzugten Dispersionsfarben häufig feinteilige Füllstoffe, z. B. feinteiliges Calciumcarbonat oder Mischungen
- 45 verschiedener Calciumcarbonate mit unterschiedlichen Teilchengrößen eingesetzt. Zur Einstellung der Deckkraft des Farbtons und

der Farbtiefe werden vorzugsweise Abmischungen aus Farbpigmenten und Füllstoffen eingesetzt.

Zu den üblichen Hilfsmitteln iv. zählen Netz- oder Dispergiermittel, wie Natrium, Kalium- oder Ammoniumpolyphosphate, Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Polyacrylsäuren und von Polymaleinsäure, Polyphosphonate, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäures Natrium sowie Naphthalinsulfonsäuresalze, insbesondere deren Natriumsalze, Die Dispergiermittel werden in der Regel in einer Menge von 0.1 bis 0.6 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersionsfarbe eingesetzt.

Ferner umfassen die Hilfsmittel iv gegebenenfalls auch Verdickungsmittel, beispielsweise Cellulosederivate, wie Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Carboxymethylcellulose, ferner Casein, Gummiarabikum, Tragantgummi, Stärke, Natriumalginat, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Natriumpolyacrylate, wasserlösliche Copolymerisate auf Acryl- und Methacrylsäurebasis, wie Acrylsäure/Acrylamid- und Methacrylsäure/Acrylester-Copolymerisate und sog. Assoziativverdicker, beispielsweise Styrol-Maleinsäureanhydrid-Polymerisate oder vorzugsweise hydrophob modifizierte Polyetherurethane, wie sie beispielsweise von N. Chen et al. in J. Coatings Techn. Vol 69, No. 867, 1997, S. 73 und von R. D. Hester et al. J. Coatings Technology, Vol. 69, No. 864, 1997, 109 beschrieben sind und auf deren Offenbarung hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Beispiele für hydrophob modifizierte Polyetherurethane sind Polymere der allgemeinen Formel II



worin R^f für einen hydrophoben Rest, vorzugsweise einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, Et für 1,2-Ethylen steht, Sp für C_2 - C_{10} -Alkylen, Cycloalkylen oder Arylen steht, k für eine Zahl im Bereich von 50 bis 1 000 und 1 für eine Zahl im Bereich von 1 bis 10, wobei vorzugsweise das Produkt $k \times 1$ im Bereich von 300 bis 1 000 liegt. Die Dispergier- bzw. Netzmittel werden in der Regel in einer Menge von 0,1 bis 0,6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersionsfarbe, eingesetzt.

Auch anorganische Verdickungsmittel, z. B. Bentonite oder Hektorit, können verwendet werden. Verdickungsmittel werden im Allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Zubereitung, verwendet. Ferner umfassen die Hilfsmittel iv in der Regel auch Entschäumer, Konservierungs- oder Hydrophobiermittel, Biozide, Fasern oder weitere Bestandteile.

Auch können die Beschichtungsmassen zur Einstellung der Filmbildeigenschaften der Bindemittelpolymerisate, sog. Filmbildekonsolidierungsmittel (Weichmacher), z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Hexylenglykol, Alkylether und -etherester von Glykolen und Polyglykolen, z. B. Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonoethyletheracetat, Diethylenglykolmonobutylether, Hexylenglykoldiacetat, Propylenglykolmonoethylether, -monophenylether, -monobutylether und -monopropylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmono-n-butylether, Tripropylenglykolmono-n-butylether, und die Acetate der vorgenannten Monoalkylether, z. B. Butoxybutylacetat, ferner Alkylester aliphatischer Mono- und Dicarbonsäuren, z. B. Texanol[®] der Eastman, oder technische Gemische von Dibutylestern der Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure enthalten. Filmbildehilfsmittel werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das in der Zubereitung enthaltene Copolymer P, eingesetzt, so dass die Zubereitung eine Mindestfilmbildetemperatur $< 15^{\circ}\text{C}$ und vorzugsweise im Bereich von 0 bis 10°C aufweist.

Häufig unterscheidet man zwischen lösungsmittelhaltigen und lösungsmittelfreien Farben. Lösungsmittelhaltige Farben werden vorzugsweise im Außenbereich eingesetzt, wohingegen lösungsmittelfreie Farben bevorzugt im Innenbereich verwendet werden. Typische lösungsmittelhaltige Farben enthalten als Filmbildehilfsmittel neben den obengenannten Filmbildehilfsmittel Kohlenwasserstoffe bzw. deren Gemische, mit oder ohne aromatische Bestandteile, z. B. Testbenzine des Siedebereichs 140 bis 210°C . Die Copolymere P weisen in lösungsmittelhaltigen Zubereitungen häufig eine Glasübergangstemperatur $T_g \geq 5^{\circ}\text{C}$ und vorzugsweise $\leq 30^{\circ}\text{C}$ auf. In lösungsmittelfreien Farben ist die Glasübergangstemperatur vorzugsweise $\leq 10^{\circ}\text{C}$.

Ferner können die erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Zubereitungen auch vernetzende Zusätze enthalten. Derartige Zusätze können sein: aromatische Ketone, z. B. Alkylphenylketone, die gegebenenfalls am Phenylring einen oder mehrere Substituenten aufweisen, oder Benzophenon und substituierte Benzophenone als Photoinitiatoren. Für diesen Zweck geeignete Photoinitiatoren sind z. B. aus der DE-A-38 27 975 und der EP-A-417 568 bekannt. Ge-

eignete vernetzend wirkende Verbindungen sind auch wasserlösliche Verbindungen mit wenigstens zwei Aminogruppen, beispielsweise Dihydrazide aliphatischer Dicarbonsäuren gemäß der DE-A-39 01 073, wenn das Copolymer P Carbonylgruppen enthaltende Monomere einpolymerisiert enthält.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen sind stabile fluide Systeme, die man zur Beschichtung von einer Vielzahl von Substraten verwenden kann. Danach betrifft die vorliegende Erfindung auch ein
10 Verfahren zum Beschichten von Substraten. Geeignete Substrate sind beispielsweise Holz, Beton, Metall, Glas, Keramiken, Plastik, Putze, Tapeten, gestrichene, grundierte oder verwitterte Untergründe. Das Aufbringen der Zubereitung auf das zu beschichtende Substrat erfolgt in einem von der Ausgestaltung der Zubereitung abhängigen Weise. Das Aufbringen kann, abhängig von Viskosität und Pigmentgehalt der Zubereitung sowie dem Substrat mittels Rollen, Bürsten, Rakeln oder als Spray erfolgen.

Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Zubereitungen hergestellten Beschichtungen zeichnen sich durch eine hohe Nassabriebfestigkeit und eine gute Haftung bei Einwirkung von Feuchtigkeit, d.h. in nassem bzw. gequollenem Zustand aus. Eine verbesserte Nassabriebfestigkeit, d. h. eine verbesserte mechanische Stabilität der Beschichtungen gegenüber abrasiven Einflüssen im feuchten
25 Zustand ist für die Witterungsstabilität und die Nassreinigungsbeständigkeit der Beschichtungen günstig und bewirkt somit, dass die Beschichtungen abwaschbar sind. Darüber hinaus sind die Beschichtungen nicht klebrig und zeichnen sich durch eine hohe Blockfestigkeit aus.

30 Die vorteilhaften Eigenschaften des Copolymers P als Bindemittel gegenüber Bindemittelpolymerisaten aus dem Stand der Technik, insbesondere die verbesserte Nassabriebfestigkeit, macht sich sowohl bei pigmenthaltigen Zubereitungen mit einer PVK < 40 % bemerkbar als auch bei Zubereitungen mit einer PVK > 40 % oder einer PVK > 60 %. Besonders deutlich werden die erfindungsgemäßen Vorteile, wenn die Zubereitungen eine PVK > 40 % und bis zu 85 % aufweisen, z. B. eine PVK von etwa 45 % oder eine PVK von 70 bis 80 %. Demnach betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung der Copolymere P zur Verbesserung der Nassabriebfestigkeit
40 von pigmenthaltigen Zubereitungen.

Die im Folgenden aufgeführten Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen, ohne sie jedoch einzuschränken.

I. Herstellung und Charakterisierung der Polymerisatdispersionen (Copolymere P)

Die mittlere Teilchengröße (z-Mittelwert) der Polymerisat-
5 teilchen wurde durch dynamische Lichtstreuung (Photonenkor-
relationsspektroskopie) an einer 0,01 gew.-%igen Dispersion
in Wasser bei 23 °C mittels eines Autosizers IIc der Fa. Mal-
vern Instruments, England, ermittelt. Angegeben wird der
10 mittlere Durchmesser der Kumulantenauswertung (cumulant
z-average) der gemessenen Autokorrelationsfunktion.

Die Mindestfilmbildetemperatur (MFT) der Polymerisatdisper-
sionen erfolgte in Anlehnung an Ullmanns Enzyklopädie der
technischen Chemie, 4. Aufl. Bd. 19, VCH Weinheim 1980, S.
15 17. Als Messgerät diente eine sogenannte Filmbildebank (Me-
tallplatte, an die ein Temperaturgradient angelegt wird und
an die zur Temperaturkalibrierung an verschiedenen Stellen
Temperatursensoren angebracht sind, wobei der Temperaturgra-
dient so gewählt wird, dass das eine Ende der Filmbildebank
20 eine Temperatur oberhalb der zu erwartenden MFT und das an-
dere Ende eine Temperatur unterhalb der zu erwartenden MFT
aufweist). Auf die Filmbildebank wird nunmehr die wässrige
Polymerisatdispersion aufgebracht. In den Bereichen der Film-
bildebank, deren Temperatur oberhalb der MFT liegt, bildet
25 sich beim Trocknen ein klarer Film aus, wohingegen sich in
den kühleren Bereichen Risse im Film auftreten und bei noch
niedrigeren Temperaturen sich ein weißes Pulver bildet. An-
hand des bekannten Temperaturprofils der Platte wird die MFT
visuell bestimmt.

30

1. Vergleichsdispersion VD1

In einen Reaktor wurden 234 g entionisiertes Wasser, 38 g
wässrige Natriumpyrophosphatlösung (5 gew.-%ig) und
35 4,61 g eines Polystyrolsaatlates (Teilchengröße etwa
30 nm, Feststoffgehalt etwa 33 Gew.-%) vorgelegt. Unter
Stickstoffatmosphäre wurde auf 85 °C erwärmt. Anschlie-
ßend gab man 7,24 g wässrige Initiatorlösung zu. Danach
gab man eine Monomeremulsion innerhalb von 3 Stunden und
40 die verbleibende Initiatorlösung innerhalb von 4 Stunden
zu. Nach Beendigung der Initiatorzugabe hielt man die
Temperatur 1 Stunde bei und kühlte dann auf 60 °C ab. Da-
nach gab man 6,36 g einer 15 gew.-%igen, wässrigen tert.-
Butylhydroperoxidlösung und 7,25 g einer wässrigen,
45 13,1 gew.-%igen Acetonbisulfitlösung über getrennte Zu-
läufe in den Reaktor. Man behielt die 60 °C 1 Stunde bei.
Anschließend kühlte man auf Raumtemperatur und stellte

den pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 7,4 ein. Die erhaltene Dispersion war frei von Koagulat und wies einen Feststoffgehalt von 60,1 Gew.-% auf. Der gewichtsmittlere Teilchendurchmesser des Polymerisats lag bei 270 nm. Die MFT lag bei 6 °C.

- Initiatorlösung: 2,38 g Natriumperoxodisulfat
70,00 g entionisiertes Wasser
- Monomeremulsion: 227,73 g entionisiertes Wasser
21,11 g Emulgatorlösung 1
47,50 g Emulgatorlösung 2
356,25 g Methylmethacrylat
502,55 g n-Butylacrylat
19,00 g Methacrylsäure
72,20 g einer 25 gew.-%igen Lösung von N-(Methacryloxyethyl)imidazolidin-2-on in Methylmethacrylat
- Emulgatorlösung 1: 45 gew.-%ige Lösung von (Dodecylsulfonylphenoxy)benzolsulfonsäurenatriumsalz (Dowfax® 2A1 der Dow Chemicals) in Wasser
- Emulgatorlösung 2: 30 gew.-%ige Lösung des Natriumsalzes eines Schwefelsäurehalbestergemisches von C₁₀-C₁₆-Alkyl-Ethoxylaten (mittlerer EO-Grad 30) in Wasser (Disponil® FES 77 der Henkel KGaA).

2. Vergleichsdispersion VD2

In der für VD1 beschriebenen Weise wurde mit geänderter Monomerzusammensetzung eine Vergleichsdispersion VD2 hergestellt. Die Vorlage enthielt anstelle des Polystyrol-Saatlatex 19 g Acrylat-Latex (50 gew.-%ig, d₅₀ = 130 nm). Im Anschluss an die Polymerisationsreaktion wurde der pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf einen Wert von 7,0 eingestellt. Die erhaltene Dispersion war frei von Koagulat und wies einen Feststoffgehalt von 58,7 Gew.-% auf. Der mittlere Teilchendurchmesser der Polymerisatteilchen lag bei 235 nm. Die MFT lag bei 4 °C.

- Monomeremulsion: 226,41 g Wasser
21,11 g Emulgatorlösung 1
47,50 g Emulgatorlösung 2

19

5

356,25 g Methylmethacrylat
 502,55 g n-Butylacrylat
 19,00 g Itaconsäure
 72,20 g einer 25 gew.-%igen Lösung
 von N-(Methacryloxyethyl)imidazo-
 lidin-2-on in Methylmethacrylat.

3. Vergleichsdispersion VD3

10 In einen Reaktor wurden 175 g entionisiertes Wasser, 38 g
 wässrige Natriumpyrophosphatlösung (5 gew.-%ig) und
 3,80 g eines Polystyrolsaatlatex (Teilchengröße etwa
 30 nm, Feststoffgehalt etwa 5 Gew.-%) vorgelegt. Unter
 15 Stickstoffatmosphäre wurde auf 85 °C erwärmt. Anschlie-
 ßend gab man 7,24 g wässrige Initiatorlösung zu. Danach
 gab man eine Monomeremulsion innerhalb von 3 Stunden und
 die verbleibende Initiatorlösung innerhalb von 4 Stunden
 zu. Nach Beendigung der Initiatorzugabe hielt man die
 Temperatur 1 Stunde bei und kühlte dann auf 60 °C ab. Da-
 20 nach gab man 1,36 g einer 15 gew.-%igen, wässrigen
 tert.-Butylhydroperoxidlösung und 7,25 g einer wässrigen,
 13,1 gew.-%igen Acetonbisulfitlösung über getrennte Zu-
 läufe in den Reaktor. Man behielt die 60 °C 1 Stunde bei.
 Anschließend stellte man mit 10 gew.-%iger Natronlauge pH
 25 8,5 ein. Die erhaltene Dispersion war frei von Koagulat
 und wies einen Feststoffgehalt von 52,8 Gew.-% auf. Der
 gewichtsmittlere Teilchendurchmesser lag bei 280 nm, die
 MFT bei 2 °C.

30 Initiatorlösung: 2,38 g Natriumperoxodisulfat
 70,00 g entionisiertes Wasser

Monomeremulsion: 379,15 g entionisiertes Wasser
 63,33 g Emulgatorlösung 3
 35 118,75 g Emulgatorlösung 4
 391,88 g Methylmethacrylat
 513,00 g n-Butylacrylat
 19,00 g Itaconsäure
 38,00 g einer 25 gew.-%ige Lösung
 40 von N-(Methacryloxyethyl)imidazoli-
 din-2-on in Methylmethacrylat.

Emulgatorlösung 3: 15 gew.-%ige Lösung des Natriumsal-
 zes der Dodecylbenzolsulfonsäure in
 45 Wasser

Emulgatorlösung 4: 20 gew.-%ige Lösung eines ethoxi-
lierten C₁₆-C₁₈-Fettalkohols (18 EO-
Einheiten)

5 4. Vergleichsdispersion VD4

In einem Polymerisationsreaktor legte man 235 g entioni-
siertes Wasser und 3,8 g Polystyrol-Saatlatex
(5 gew.-%ig, d₅₀ = 30 nm) vor, spülte mit Stickstoff und
10 erwärmte auf 85 °C. Dann gab man 7,24 g wässrige Initia-
torlösung zu. Anschließend gab man unter Beibehaltung der
85 °C innerhalb 3 h die Monomeremulsion I und innerhalb
4 h die Initiatorlösung zu. Nach Beendigung der Zugabe
der Monomeremulsion I gab man die Monomeremulsion II in-
15 nerhalb 1 h in den Reaktor. Nach Beendigung der Initia-
tor- und Monomerzugabe hielt man die 85 °C eine weitere
Stunde bei und kühlte dann auf 60 °C ab. Dann gab man bei
60 °C 1,36 g einer 15 gew.-%igen, wässrigen tert.-Butyl-
hydroperoxidlösung und 7,25 g einer 13,1 gew.-%igen,
20 wässrigen Aceton-Bisulfit-Lösung über getrennte Zuläufe
in den Reaktor und behielt die 60 °C 1 Stunde bei. An-
schließend kühlte man auf Raumtemperatur ab und stellte
mit 10 gew.-%iger Natronlauge pH 8,5 ein. Die Dispersion
war koagulatfrei und hatte einen Feststoffgehalt von
25 63,9 Gew.-%. Der mittlere Polymerteilchendurchmesser lag
bei 270 nm, die Mindestfilmbildetemperatur der Dispersion
betrug 13 °C.

30	Initiatorlösung:	2,38 g Natriumperoxodisulfat
		70,00 g entionisiertes Wasser
	Monomeremulsion I:	47,84 g entionisiertes Wasser
		66,50 g Emulgatorlösung 3 (s. VD3)
		66,50 g Emulgatorlösung 4 (s. VD3)
		14,25 g 10 gew.-%ige Natronlauge
35		332,03 g Methylmethacrylat
		312,55 g n-Butylacrylat
		4,75 g Acrylsäure
		9,75 g einer 25 gew.-%igen Lösung
40		von N-(Methacryloxyethyl)imidazoli-
		din-2-on in Methylmethacrylat
	Monomeremulsion II:	16,98 g entionisiertes Wasser
		28,50 g Emulgatorlösung 3
		28,50 g Emulgatorlösung 4
45		108,20 g Methylmethacrylat
		140,41 g n-Butylacrylat
		2,38 g Acrylsäure

28,50 g einer 25 gew.-%igen Lösung
von N-(Methacryloxyethyl)imidazoli-
din-2-on in Methylmethacrylat

5 5. Vergleichsdispersion VD5

10 Analog zu der Herstellung von VD4 stellte man VD5 her mit
dem Unterschied, dass die Acrylsäure durch gleiche Mengen
Methacrylsäure ersetzt wurde. Im Anschluss an die Polyme-
risation wurde der pH-Wert auf 8,6 eingestellt. Die Dis-
persion war koagulatfrei und wies einen Feststoffgehalt
von 62,8 Gew.-% auf. Der gewichtsmittlere Polymerteil-
chendurchmesser lag bei 272 nm, die Mindestfilmbildetem-
peratur betrug 10 °C.

15

6. Dispersion D1 (erfindungsgemäß)

20 Analog zur Herstellung der Vergleichsdispersion VD3 wurde
die erfindungsgemäße Dispersion D1 hergestellt. Die Mono-
meremulsion wies folgende Zusammensetzung auf:

117,74 g entionisiertes Wasser
63,33 g Emulgatorlösung 3
118,75 g Emulgatorlösung 4
25 391,88 g Methylmethacrylat
513,00 g n-Butylacrylat
9,50 g Itaconsäure
38,00 g einer 25 gew.-%igen Lösung von N-(Methacryl-
oxyethyl)imidazolidin-2-on in Methylmethacrylat

30

Die Dispersion wurde im Anschluß an die Herstellung mit
10 gew.-%iger Natronlauge auf pH 8,7 eingestellt. Die er-
haltene Dispersion war koagulatfrei und wies einen Fest-
stoffgehalt von 62,8 Gew.-% auf. Der gewichtsmittlere Po-
lymerteilchendurchmesser lag bei 311 nm, die MFT bei
35 4,0 °C.

7. Dispersion D2

40 Analog zur Herstellung der Vergleichsdispersion VD2 wurde
die erfindungsgemäße Dispersion D2 hergestellt.

Die Monomeremulsion wies folgende Zusammensetzung auf:

45 230,96 g entionisiertes Wasser
21,11 g Emulgatorlösung 1 (siehe VD1)
47,50 g Emulgatorlösung 2 (siehe VD1)

356,25 g Methylmethacrylat
502,55 g n-Butylacrylat
9,50 g Itaconsäure
72,20 g 25 gew.-%ige Lösung von N-(Methacryloxy-
ethyl)imidazolidin-2-on in Methylmethacrylat

Im Anschluss an die Polymerisation neutralisierte man mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf pH 7,0. Die erhaltene Dispersion war nahezu koagulatfrei und wies einen Feststoffgehalt von 58,7 Gew.-% auf. Der mittlere Polymer-
teilchendurchmesser lag bei 235 nm, die MFT betrug 4,0 °C.

8. Dispersion D3

Analog zur Herstellung der Vergleichsdispersion VD3 stellte man die erfindungsgemäße Dispersion D3 her. Die Monomeremulsion wies folgende Zusammensetzung auf:

92,62 g entionisiertes Wasser
63,33 g Emulgatorlösung 3 (siehe VD3)
118,75 g Emulgatorlösung 4 (siehe VD3)
391,88 g Methylmethacrylat
513,00 g n-Butylacrylat
7,13 g Itaconsäure
38,00 g einer 25 gew.-%igen Lösung von N-(Methacryloxyethyl)imidazolin-2-on in Methylmethacrylat

Die Dispersion wurde mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf pH 9,5 neutralisiert. Die so erhaltene Dispersion war koagulatfrei und wies einen Feststoffgehalt von 64,9 Gew.-% auf. Der mittlere Polymerteilchendurchmesser lag bei 285 nm, die MFT betrug 2,0 °C.

9. Dispersion D4

Analog zur Herstellung der Vergleichsdispersion VD4 wurde die erfindungsgemäße Dispersion D4 hergestellt.

Monomeremulsion I: 47,84 g entionisiertes Wasser
66,50 g Emulgatorlösung 3 (s. VD3)
66,50 g Emulgatorlösung 4 (s. VD3)
14,25 g 10 gew.-%ige Natronlauge
332,03 g Methylmethacrylat
312,55 g n-Butylacrylat
4,75 g Itaconsäure

23

9,50 g einer 25 gew.-%igen Lösung
von N-(Methacryloxyethyl)imidazo-
lin-2-on in Methylmethacrylat

- 5 Monomeremulsion II: 16,98 g entionisiertes Wasser
 28,50 g Emulgatorlösung 3
 28,50 g Emulgatorlösung 4
 108,02 g Methylmethacrylat
 140,41 g n-Butylacrylat
10 2,38 g Itaconsäure
 28,50 g einer 25 gew.-%igen Lösung
 von N-(Methacryloxyethyl)imidazo-
 lin-2-on in Methylmethacrylat

15 10. Dispersion D5

 Analog zur Herstellung der Dispersion D4 wurde die erfin-
 dungsgemäße Dispersion D5 hergestellt. Im Unterschied zur
 Herstellung von D4 wurde in der Monomeremulsion II die
20 Itaconsäure vollständig durch Acrylsäure ersetzt. Die MFT
 der Dispersion lag bei 10 °C.

25 11. Vergleichsdispersionen VD6, VD7 und Dispersion D6

 In einem Polymerisationsreaktor legte man 200 g entioni-
 siertes Wasser, 0,1 g Ameisensäure, 7,5 g Emulgatorlösung
 4 (siehe VD3), 1,5 g Stearylalkohol und 40 g Monomeremul-
 sion vor und erwärmte unter Stickstoffatmosphäre auf
30 85 °C. Dann gab man bei 85 °C 10 g Initiatorlösung in den
 Polymerisationsreaktor. 15 min nach der Initiatorzugabe
 gab man zeitgleich beginnend über getrennte Zuläufe den
 Rest der Monomeremulsion innerhalb 120 min und den Rest
 der Initiatorlösung innerhalb 135 min in den Polymerisa-
35 tionsreaktor, wobei man die 85 °C beibehielt. Nach Been-
 digung der Initiatorzugabe hielt man die 85 °C weitere
 2 h bei, kühlte auf 70 °C ab und gab dann 0,71 g einer
 wässrigen, 70 gew.-%igen tert.-Butylhydroperoxid-Lösung
 in den Polymerisationsreaktor. Hierzu dosierte man inner-
40 halb 30 min bei 70 °C 5 g einer 10 gew.-%igen Lösung der
 Hydroxymethansulfinsäure als Natriumsalz in Wasser. An-
 schließend kühlte man die Dispersion auf Raumtemperatur,
 gab 12 g einer 10 gew.-%igen Natronlauge zu und fil-
 trierte über ein Sieb mit einer Maschenweite von 250 µm.

45

Initiatorlösung: 1,50 g Natriumperoxodisulfat

100,00 g entionisiertes Wasser

Monomeremulsion:

5 120,00 g entionisiertes Wasser
 20,00 g Emulgatorlösung 1 (s. VD1)
 80,00 g Emulgatorlösung 4 (s. VD3)
 26,70 g 15 gew.-%ige, wässrige
 Natriumlaurylsulfat-Lösung
 5,00 g polymerisierbare Säure
 (Tabelle 1)

10 1,00 g Mercaptopropyltrimethoxy
 silan
 15,00 g 50 gew.-%ige, wässrige
 Acrylamidlösung

15 200,00 g Styrol
 300,00 g n-Butylacrylat

Tabelle 1

Dispersion	polymerisierbare Säure	FG [Gew.-%]	LD [%]
VD6	Acrylsäure	48,9	68
VD7	Methacrylsäure	49,2	72
D6	Itaconsäure	49,7	73

25 FG = Feststoffgehalt der Dispersion
 LD = LD-Wert (relative Lichtdurchlässigkeit einer auf
 0,01 Gew.-% verdünnten Probe, Schichtdicke 2,5 cm, gegen
 Wasser)

30 12. Dispersionen VD8, VD9 und D7

35 Analog zur Herstellung der Dispersionen VD6, VD7 und D6
 wurden die Dispersionen VD8, VD9 und D7 hergestellt. Die
 folgenden Komponenten wurden vorgelegt:

200,00 g entionisiertes Wasser
 12,50 g Emulgatorlösung 4 (siehe VD3)
 5,00 g Emulgatorlösung 1, 20 gew.-%ig (siehe VD1)
 37,00 g Monomeremulsion

40 Die Monomeremulsion wies folgende Zusammensetzung auf:

170,00 g entionisiertes Wasser
 35,00 g Emulgatorlösung 1, 20 gew.-%ig (siehe VD1)
 45 25,00 g Emulgatorlösung 4 (siehe VD3)
 x g polymerisierbare Säure (siehe Tabelle 2)
 y g 50 gew.-%ige, wässrige Acrylamid-Lösung

250,00 g Styrol
250,00 g n-Butylacrylat

5 Im Anschluss an die Polymerisation neutralisierte man die Dispersion mit 10-%iger Natronlauge auf pH 7,5 und filtrierte durch ein Metallsieb mit einer Maschenweite von 250 µm.

Tabelle 2

10

Dispersion	polymersierbare Säure [g]	Acrylamid-Lösung [g]	FG [%]	LD [%]
VD8	Methacrylsäure; 13,5	15,0	49,1	65
15 VD9	Acrylsäure 13,5	15,0	49,9	68
D7	Itaconsäure 5,0	0	49,2	71

20 FG =Feststoffgehalt der Dispersion
LD =LD-Wert (relative Lichtdurchlässigkeit einer auf 0,01 Gew.-% verdünnten Probe, Schichtdicke 2,5 cm, gegen Wasser)

25 II. Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen

1. Dispersionsfarben mit einer PVK von 46,9 %; Formulierung (I) (Vergleichsbeispiele V1 bis V5, Beispiele 1 bis 5)

30

In einem Gefäß wurden folgende Bestandteile vorgelegt:

105,60 g Wasser
2,00 g Verdicker¹⁾
0,80 g 2-Amino-2-methylpropanol mit 5 % Wasser
35 1,00 g Dispergiermittel²⁾
3,40 g 10 gew.-%-ige, wässrige Tetrakaliumpyrophosphat-Lösung
1,70 g handelsübliches Biozid³⁾
3,40 g handelsüblicher Entschäumer⁴⁾
10,10 g Propylenglykol und
40 10,10 g Dipropylenglykol-n-butylether.

Hierzu gab man unter Rühren:

190,10 g Titandioxidpigment⁵⁾
45 181,60 g Feldspat⁶⁾ und
50,70 g kalzinierter Kaolin⁷⁾

Die Bestandteile wurden für 20 Minuten in einem Hochgeschwindigkeitsdispergator vermischt. Anschließend gab man folgende Bestandteile unter Rühren zu:

- 5 266,01 g Polymerdispersion aus I)
 2,50 g handelsüblicher Entschäumer⁴⁾
 11,80 g handelsüblicher Verdicker⁸⁾
 159,00 g Wasser.

10 Die anwendungstechnischen Eigenschaften der Dispersionsfarben sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefasst.

2. Lösungsmittelfreie Innenfarbe mit einer PVK von 75 %, Formulierung II (Vergleichsbeispiele V6, V7 und Beispiel 6)

15

In einem Gefäß wurden folgende Bestandteile vorgelegt:

- 106,00 g Wasser
 1,00 g 20 gew.-%ige Natronlauge
 3,00 g 35 gew.-%ige Lösung eines Natriumpolyphosphats
20 in Wasser²²⁾
 3,00 g Dispergierhilfsmittel⁹⁾
 3,00 g Konservierungsmittel¹⁰⁾
 4,00 g Entschäumer¹¹⁾
 180,00 g 2 gew.-%ige, wässrige Hydroxyethylcellulose-
25 Lösung¹⁾

Hierzu gab man unter Rühren:

- 65,00 g Titandioxid-Pigment¹²⁾
 5,00 g Aluminiumsilikat ¹³⁾
30 215,00 g Calciumcarbonat, Calcit (ca. 5 µm)¹⁴⁾
 55,00 g Calciumcarbonat, gefällt, 0,3 µm ¹⁵⁾
 95,00 g Calciumcarbonat, Kreide, 2,4 µm ¹⁶⁾
 65,00 g Talk/Dolomit, 6 µm ¹⁷⁾.

- 35 Die Komponenten wurden in einem Dispergator vermischt. Anschließend gab man unter Rühren
 130,00 g Dispersion, 50 gew.-ig, und
 70,00 g Wasser zu.

- 40 Der Feststoffgehalt der Farbe lag bei 57 Gew.-%. Die Pigmentvolumenkonzentration lag bei 75 %. Die anwendungstechnischen Eigenschaften sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

45

3. Lösungsmittelhaltige Innenfarbe mit einer PVK von 81 % Formulierung III (Vergleichsbeispiele V8, V9 und Beispiel 7)

5 In einem Gefäß wurden folgende Bestandteile vorgelegt:
100,00 g Wasser
2,00 g Dispergierhilfsmittel²⁾
7,00 g wässrige Lösung eines Natriumpolyphosphats²²⁾
2,00 g konzentrierte Ammoniak-Lösung
10 3,00 g Konservierungsmittel¹⁰⁾
150,00 g 2 gew.-%ige, wässrige Methylhydroxyethylcel-
lulose-Lösung¹⁸⁾
12,00 g Testbenzin K 60 ¹⁹⁾ und
12,00 g Weichmacher²⁰⁾ .

15 Hierzu gab man unter Rühren:
71,00 g Titandioxid-Pigment¹²⁾
12,00 g Aluminiumsilikat ¹³⁾
83,00 g Calciumcarbonat, gefällt, 0,3 µm ¹⁵⁾
20 417,00 g Calciumcarbonat, Calcit 5 µm ¹⁴⁾

Die Komponenten wurden in einem Hochgeschwindigkeitsmischer miteinander vermischt. Dann gab man unter Rühren

4,00 g Netzmittel²¹⁾
25 3,00 g Entschäumer¹¹⁾
102,00 g Dispersion (50 gew.-%ig)
20,00 g Wasser zu.

30 Die PVK der Farbe betrug 81 %. Die Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfung sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

- 35 1) Hydroxyethylcellulose mit einer Viskosität von 30 Pas (bestimmt als 2%ige Lösung in Wasser bei 25 °C); Natrosol® 250 HR der Hercules GmbH Düsseldorf
2) 30 gew.-%ige wässrige Lösung eines Ammoniumpolyacrylats; Pigmentverteiler A der BASF AG, Ludwigshafen
3) Proxel®GXL der Zeneca GmbH, Frankfurt
4) Foammaster®S der Henkel KGaA, Düsseldorf
40 5) Kronos®2101 der Kronos, Houston/Texas
6) Minex®4 der Unimin Speciality Minerals Inc. Elco/Illinois, mittlere Korngröße 7,5 µm
7) Icecap® der Burgess Pigment Co., Sandersville, Georgia
45 8) 20 gew.-%ige Lösung eines assoziativ verdickenden Polyurethans, Acrysol RM 2020 der Rohm and Haas Deutschland GmbH, Frankfurt

- 9) 35 gew.-%ige wässrige Lösung eines Natriumpolyacry-
lats; Pigmentverteiler NL der BASF AG, Ludwigshafen
10) Parmetol®A23 der Schulke & Mayr GmbH, Norderstedt
11) Agitan 280 der Münzing-Chemie GmbH, Heilbronn
5 12) Kronos®2043 der Kronos Titan GmbH, Leverkusen
13) Aluminium-Silikat P 820 der Degussa AG, Frankfurt
14) Calcit, mittlere Teilchengröße 5 µm; Omyacarb 5GU der
Omya GmbH, Köln
15) Socal P2 der Deutsche Solvay GmbH, Solingen.
10 16) Omya Violette Etikette der Omya GmbH, Köln
17) Talk/Dolomit, mittlere Teilchengröße 6 µm; Naiatsch
SE-Micro der Luzenac Deutschland GmbH, Düsseldorf
18) MN 20000 GB, Wolff Walsrode GmbH, Walsrode
19) Siedebereich 180 - 210 °C, Esso Chemie GmbH, Köln.
15 20) Diisobutylester eines Gemisches aus C₄-C₆-Dicarbon-
säuren, Lusolvan® FBH, BASF AG
21) Lumiten N-OC der BASF AG, 30 gew.-%ige Lösung eines
Fettalkoholethoxilats, Trübungspunkt in wässriger
Kochsalzlösung 90 °C.
20 22) Calgon® der BK Ladenburg, Ladenburg

III. Bestimmung der anwendungstechnischen Eigenschaften

1. Abriebfestigkeit

25

Die Bestimmung der Abriebfestigkeit erfolgte für die For-
mulierung I nach ASTM D 2486 mittels einer "Gard-
ner"-Scheuermaschine und einem standardisierten Scheuer-
medium (abrasiver Typ SC-2).

30

Die Dispersionsfarben der Formulierung I wurden mit einem
Kastenraket (Spalthöhe 175 µm, 7 MIL) auf Leneta-Folien
aufgebracht. Anschließend wurden die Folien unter Norm-
klima (23 °C, 50 % rel. Luftfeuchtigkeit) in einer Klima-
35 kammer 14 Tage getrocknet. Die Trockenschichtdicke lag
bei etwa 50 µm.

40

Für jede Dispersionsfarbe wurde an 3 Folien der Abrieb-
test durchgeführt. Hierzu wurden in der Mitte der Folie
ein 250 µm dicker Blechstreifen unterlegt. Anschließend
wurde Scheuerpaste aufgebracht und mit einer Nylonbürste
solange gescheuert, bis die Beschichtung an der Stelle,
wo das Blech unterlegt war, durchgescheuert war. Angege-
ben wird die Anzahl von Doppelhüben, die erforderlich
45 ist, um die Beschichtung an einer Stelle vollständig

durchzuscheuern. Angegeben ist der Durchschnitt zweier Werte, die weniger als 25 % voneinander abweichen.

5 Die Dispersionsfarben der Formulierung II wurden in An-
lehnung an DIN 53778 Blatt 2 auf ihre Abriebfestigkeit
geprüft: Mit Hilfe eines 60 mm breiten Rakels wurde auf
eine Leneta-Folie von ca. 430 x 80 mm ein Anstrichfilm
10 aufgetragen. Die Spalthöhe wurde so gewählt, dass eine
Trockenschichtdicke von 100 µm resultierte. Der Film
wurde 28 Tage unter Normklimabedingungen getrocknet. Dann
wurde in einem Scheuergerät unter ständigem Zutropfen ei-
ner 0,25%igen wässrigen Lösung von n-Dodecylbenzolsulfo-
nat-Natriumsalz eine Scheuerbürste über den Anstrich ge-
15 führt. Die Anzahl der Doppelhübe bis zum Durchscheuern
des Anstrichs diente als Maß für die Scheuerfestigkeit
bzw. Naßabriebfestigkeit.

Die Dispersionsfarben aus III wurden ebenfalls in Anleh-
nung an DIN 53778 auf ihre Nassabriebfestigkeit geprüft.
20 Abweichend von der zuvor beschriebenen Vorgehensweise
wurde die Formulierung in einer Nassschichtdicke von
280 µm aufgetragen. Die Beschichtung wurde 2 Tage bei
50 °C und dann weitere 5 Tage unter Normklimabedingungen
getrocknet.

25

2. Blockfestigkeit

Die Blockfestigkeit wurde gemäß ASTM D 4946 bestimmt.
Hierzu brachte man die Dispersionsfarben aus II mit einem
30 Kastenraker (3 MIL, Spalthöhe 75 µm) auf Leneta-Folien
auf. Anschließend trocknete man die Folien 24 Stunden un-
ter Norm-Klimabedingungen. Die getrockneten, beschichte-
ten Folien wurden anschließend in 3,8 x 3,8 cm große Qua-
drate zerschnitten. Die Quadrate wurden mit den beschich-
35 teten Seiten aufeinandergelegt und zwischen zwei Glas-
platten plazierte. Auf diese Glasplatten gab man ein Ge-
wicht von 2 kg. Diese Anordnung wurde 24 Stunden bei
50 °C aufbewahrt. Anschließend untersuchte man, wie sich
die Folien voneinander entfernen lassen. Hierzu legte man
40 eine Bewertungsskala von 0 bis 10 zugrunde:

0 = 75 bis 100 % Abriss der Beschichtung
1 = 50 bis 75 % Abriss
2 = 25 bis 50 % Abriss
45 3 = 5 bis 25 % Abriss
4 = sehr klebrig: 0 bis 5 % Abriss,;
5 = mäßige Klebrigkeit

- 6 = leichte Klebrigkeit
 7 = leichte bis sehr leichte Klebrigkeit
 8 = sehr leichte Klebrigkeit
 9 = kaum klebrig
 10 = nicht klebrig

5

3. Nasshaftung

10

15

20

25

30

Die Nasshaftung wurde wie folgt bestimmt: In einem ersten Schritt wurden die Leneta-Folien mit lösungsmittelhaltigem Alkydharzlack (Glasurit EA, Hochglanzlack der BASF deco GmbH, Köln) mit einem Kastenraker (Spalthöhe 180 µm) beschichtet. Die Folien wurden 24 Stunden in einer Normklimakammer und anschließend 14 Tage in einem Ofen bei 50 °C getrocknet. Anschließend wurden die Dispersionsfarben aus II mit einem Applikator (Spalthöhe 250 µm, 10 MIL) auf die mit Alkydharz beschichteten Leneta-Folien als zweite Beschichtung aufgebracht. Die so erhaltenen Folien wurden 3 Tage unter Norm-Klimabedingungen getrocknet. Aus jeder Folie wurden 3 Prüfkörper herausgeschnitten. Jeder Prüfkörper wurde horizontal mit einer Rasierklinge angeschnitten. Anschließend führte man einen Frost-Tau-Test durch. Hierzu wässerte man die Prüfkörper und bewahrte sie anschließend in einem Tiefkühlschrank 16 Stunden bei -20 °C auf. Dieser Vorgang wurde noch zweimal wiederholt. Anschließend ließ man die Proben in Wasser auf Raumtemperatur erwärmen. Danach wurde die Haftung der Beschichtung am Anschnitt durch Kratzen mit dem Fingernagel bestimmt. Hierbei legte man eine Bewertungsskala von 0 bis 5 zugrunde, wobei 0 für eine optimale Adhäsion und 5 für keine Adhäsion (fehlerfreies Abziehen) steht. Die Werte 1 bis 4 stehen für Zwischenwerte.

35

Tabelle 3: Anwendungstechnische Prüfung der Formulierung I
 (einstufige Polymerisate)

40

45

Beispiel	Disper- sion	Säure ¹⁾ [Gew.-%]	MFT ²⁾ [°C]	Block- festig- keit	Nass- haftung	Nass- abrieb- festigkeit
V1	VD1	MAS; 2	6,0	10	2	1200
V2	VD2	IS; 2	4,0	10	2	1000
V3	VD3	IS; 2	2,0	10	3	1325
1	D1	IS; 1	2,0	10	2	2000
2	D2	IS; 1	4,0	10	3	1700
3	D3	IS; 0,75	2,0	10	3	2200

1) Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers:

AS = Acrylsäure, MAS = Methacrylsäure, IS = Itaconsäure

2) Mindestfilmbildetemperatur

Tabelle 4: Anwendungstechnische Prüfung der Formulierung I
(zweistufige Polymerisate)

Beispiel	Disper- sion	Säure ¹⁾ [Gew.-%]	MFT ²⁾ [°C]	Block- festig- keit	Nass- haftung	Nass- abrieb- festigkeit
V4	VD4	AS; 0,75	13,0	9	3	1270
V5	VD5	MAS; 0,75	10,0	10	3	1330
4	D4	IS; 0,75	9,0	10	3	2800
5	D5	IS; 0,5 AS; 0,25	12,0	10	4	2200

1) Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers:

AS = Acrylsäure, MAS = Methacrylsäure, IS = Itaconsäure

2) Mindestfilmbildetemperatur

Tabelle 5: Anwendungstechnische Prüfung der Formulierung II

Beispiel	Dispersion	Säure [Gew.-%] ¹⁾	Nassabrieb- festigkeit
V6	VD6	AS; 1	2350
V7	VD7	MAS; 1	2670
6	D6	IS; 1	4660

1) Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers:

AS = Acrylsäure, MAS = Methacrylsäure, IS = Itaconsäure

Tabelle 6: Anwendungstechnische Prüfung der Formulierung III

Beispiel	Dispersion	Säure [Gew.-%] ¹⁾	Amid [Gew.-%] ²⁾	Nassabrieb- festigkeit
V8	VD8	MAS; 2,6	AM; 1,4	1320
V9	VD9	AS; 2,6	AM; 1,4	1336
7	D7	IS; 1,0	---	3113

1) Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers:

AS = Acrylsäure, MAS = Methacrylsäure, IS = Itaconsäure

2) Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers:

AM = Acrylamid

Patentansprüche

1. Pigmenthaltige, wässrige Zubereitung, enthaltend
 - i) wenigstens ein Copolymer P ethylenisch ungesättigter Monomere M in Form einer wässrigen Polymerisatdispersion, das 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymeren P, Itaconsäure als saures Monomer M1, deren Salze und/oder deren Anhydrid einpolymerisiert enthält, wobei bis zu 50 Gew.-% der Itaconsäure durch ein anderes Monomer mit wenigstens einer Säuregruppe oder einer neutralisierten Säuregruppe ersetzt sein können, und das eine Glasübergangstemperatur T_g im Bereich von -10 bis +50 °C aufweist,
 - ii) wenigstens ein anorganisches Pigment,
 - iii) gegebenenfalls anorganische Füllstoffe und
 - iv) übliche Hilfsmittel.
2. Zubereitung nach Anspruch 1, wobei Itaconsäure alleiniges saures Monomer ist.
3. Zubereitung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Monomere M 50 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers P, Monomere M2 enthalten, ausgewählt unter vinylaromatischen Monomeren, den Estern ethylenisch ungesättigter C_3 - C_8 -Monocarbonsäuren mit C_1 - C_{12} -Alkanolen und den Vinylestern aliphatischer C_1 - C_{12} -Monocarbonsäuren.
4. Zubereitung nach Anspruch 3, worin die Monomere M2 ausgewählt sind unter Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.
5. Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Monomere M zusätzlich 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers P, Harnstoffgruppen enthaltende Monomere M3 umfassen.
6. Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die wässrige Dispersion des Copolymeren P durch radikalische, wässrige Emulsionspolymerisation der Monomere M nach einem Monomerzulaufverfahren, wobei sich wenigstens 50 Gew.-% und

insbesondere die Gesamtmenge der Itaconsäure im Monomierzulauf befindet, erhältlich ist.

7. Zubereitung nach Anspruch 6, wobei man die radikalische, wässrige Emulsionspolymerisation in wenigstens zwei Polymerisationsstufen durchführt, wobei die Zusammensetzung der in der 1. Stufe zu polymerisierenden Monomere von der Monomermischung der in der 2. Stufe zu polymerisierenden Monomere verschieden ist.
8. Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Verhältnis von anorganischen Bestandteilen zu Copolymer P durch eine Pigmentvolumenkonzentration PVK > 10 % charakterisiert ist.
9. Zubereitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche in Form einer Dispersionsfarbe.
10. Verwendung von Itaconsäure enthaltenden Copolymeren P, wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert, zur Verbesserung der Nassabriebfestigkeit von polymergebundenen Beschichtungsmassen, insbesondere von Dispersionsfarben.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/01690

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09D5/02 C09D17/00 C09D7/12 C09D151/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09D C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 22 32 710 A (ROHM & HAAS) 18 January 1973 see examples 3E,4 ---	1-4,6,8, 9
X	DE 24 18 849 A (ROHM & HAAS) 21 November 1974 see examples 7,15 ---	1-4,8,9
X	DE 27 26 806 A (ROHM & HAAS) 29 December 1977 see claims 1,5-8; example 4; table 1 ---	1-4,6-9
X	EP 0 773 245 A (BASF AG) 14 May 1997 see claims 1,6,7,25,26,30,31; example ED --- -/--	1,3,4,8, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 June 1999

Date of mailing of the international search report

09/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/01690

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 175 205 A (YANG PHILIP Y)	1
X	29 December 1992	
X	see column 3, line 27; table 4D	3,4,9
X	see column 5, line 3	10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/01690

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2232710	A	18-01-1973	AU 470266 B	11-03-1976
			AU 4430772 A	10-01-1974
			BE 785877 A	05-01-1973
			CA 979580 A	09-12-1975
			CH 555867 A	15-11-1974
			FR 2144788 A	16-02-1973
			GB 1404194 A	28-08-1975
			NL 7209358 A	09-01-1973
			US 3896085 A	22-07-1975
			US 4016127 A	05-04-1977
DE 2418849	A	21-11-1974	US 3887408 A	03-06-1975
			US 3901240 A	26-08-1975
			AU 6826974 A	30-10-1975
			BE 814128 A	24-10-1974
			CA 1016821 A	06-09-1977
			FR 2226979 A	22-11-1974
			GB 1463134 A	02-02-1977
			JP 940005 C	30-01-1979
			JP 50008392 A	28-01-1975
			JP 53015319 B	24-05-1978
			NL 7405548 A	28-10-1974
			SE 412881 B	24-03-1975
			US 4000028 A	28-12-1976
DE 2726806	A	29-12-1977	US 4107120 A	15-08-1978
			AU 511706 B	04-09-1980
			AU 2617077 A	21-12-1978
			BE 855743 A	16-12-1977
			BR 7703801 A	09-05-1978
			CA 1112387 A	10-11-1981
			FR 2355038 A	13-01-1978
			GB 1583671 A	28-01-1981
			JP 53002590 A	11-01-1978
			JP 55046645 B	25-11-1980
			NL 7706667 A	20-12-1977
			NZ 184347 A	25-10-1979
			PH 12788 A	17-08-1979
			SE 7707021 A	18-12-1977
			US 4181769 A	01-01-1980
			ZA 7703463 A	26-07-1978
EP 0773245	A	14-05-1997	DE 19542077 A	15-05-1997
			AU 7068196 A	15-05-1997
			BR 9605534 A	11-08-1998
			CA 2189889 A	12-05-1997
			JP 9169879 A	30-06-1997
US 5175205	A	29-12-1992	NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter: nales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01690

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C09D5/02 C09D17/00 C09D7/12 C09D151/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09D C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 22 32 710 A (ROHM & HAAS) 18. Januar 1973 siehe Beispiele 3E,4 ---	1-4,6,8, 9
X	DE 24 18 849 A (ROHM & HAAS) 21. November 1974 siehe Beispiele 7,15 ---	1-4,8,9
X	DE 27 26 806 A (ROHM & HAAS) 29. Dezember 1977 siehe Ansprüche 1,5-8; Beispiel 4; Tabelle 1 ---	1-4,6-9
X	EP 0 773 245 A (BASF AG) 14. Mai 1997 siehe Ansprüche 1,6,7,25,26,30,31; Beispiel ED --- -/-	1,3,4,8, 9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Juni 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/07/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01690

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ²	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 175 205 A (YANG PHILIP Y)	1
X	29. Dezember 1992	
X	siehe Spalte 3, Zeile 27; Tabelle 4D	3,4,9
X	siehe Spalte 5, Zeile 3 -----	10

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interr alas Aktenzeichen

PCT/EP 99/01690

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2232710 A	18-01-1973	AU 470266 B	11-03-1976
		AU 4430772 A	10-01-1974
		BE 785877 A	05-01-1973
		CA 979580 A	09-12-1975
		CH 555867 A	15-11-1974
		FR 2144788 A	16-02-1973
		GB 1404194 A	28-08-1975
		NL 7209358 A	09-01-1973
		US 3896085 A	22-07-1975
		US 4016127 A	05-04-1977
DE 2418849 A	21-11-1974	US 3887408 A	03-06-1975
		US 3901240 A	26-08-1975
		AU 6826974 A	30-10-1975
		BE 814128 A	24-10-1974
		CA 1016821 A	06-09-1977
		FR 2226979 A	22-11-1974
		GB 1463134 A	02-02-1977
		JP 940005 C	30-01-1979
		JP 50008392 A	28-01-1975
		JP 53015319 B	24-05-1978
		NL 7405548 A	28-10-1974
		SE 412881 B	24-03-1975
		US 4000028 A	28-12-1976
DE 2726806 A	29-12-1977	US 4107120 A	15-08-1978
		AU 511706 B	04-09-1980
		AU 2617077 A	21-12-1978
		BE 855743 A	16-12-1977
		BR 7703801 A	09-05-1978
		CA 1112387 A	10-11-1981
		FR 2355038 A	13-01-1978
		GB 1583671 A	28-01-1981
		JP 53002590 A	11-01-1978
		JP 55046645 B	25-11-1980
		NL 7706667 A	20-12-1977
		NZ 184347 A	25-10-1979
		PH 12788 A	17-08-1979
		SE 7707021 A	18-12-1977
		US 4181769 A	01-01-1980
		ZA 7703463 A	26-07-1978
EP 0773245 A	14-05-1997	DE 19542077 A	15-05-1997
		AU 7068196 A	15-05-1997
		BR 9605534 A	11-08-1998
		CA 2189889 A	12-05-1997
		JP 9169879 A	30-06-1997
US 5175205 A	29-12-1992	KEINE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)